

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E URBANISMO**

Dirce Maria Emi Yano

**ESTUDOS DE FORMAÇÃO E REMOÇÃO DE
SUBPRODUTOS DE DESINFECÇÃO (SPDS) EM
ÁGUAS CONTENDO ÁCIDOS HÚMICOS QUANDO
SUBMETIDAS A DIÓXIDO DE CLORO**

**Campinas, SP
2007**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E URBANISMO**

Dirce Maria Emi Yano

**ESTUDOS DE FORMAÇÃO E REMOÇÃO DE
SUBPRODUTOS DE DESINFECÇÃO (SPDS) EM
ÁGUAS CONTENDO ÁCIDOS HÚMICOS QUANDO
SUBMETIDAS A DIÓXIDO DE CLORO**

Dissertação apresentada à Comissão de pós-graduação da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, na área de concentração de Saneamento e Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Ruben Bresaola Júnior

**Campinas, SP
2007**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

Y17e Yano, Dirce Maria Emi
Estudos de formação e remoção de subprodutos de desinfecção (SPDS) em águas contendo ácidos húmicos quando submetidas a dióxido de cloro / Dirce Maria Emi Yano.-- Campinas, SP: [s.n.], 2007.

Orientador: Ruben Bresaola Júnior
Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo.

1. Água – Estações de tratamento. 2. Água – Purificação - Oxidação. 3. Água – Purificação – Floculação. 4. Carvão. I. Ruben Bresaola Júnior. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. III. Título.

Titulo em Inglês: Studies of formation and remotion of disinfection by products (DBP), generated by the oxidation of solutions containing humic substances through the use of chlorine dioxide.

Palavras-chave em Inglês: Water purification plants, Water-purification-oxidation, Water-purification-floculation, Carbon

Área de concentração: Saneamento e Ambiente

Titulação: Mestre em Engenharia Civil

Banca examinadora: Carlos Gomes da Nave Mendes, Luiz Antonio Daniel

Data da defesa: 30/08/2007

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Civil

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E URBANISMO**

Dirce Maria Emi Yano

**ESTUDOS DE FORMAÇÃO E REMOÇÃO DE SUBPRODUTOS
DE DESINFECÇÃO (SPDS) EM ÁGUAS CONTENDO ÁCIDOS
HÚMICOS QUANDO SUBMETIDAS A DIÓXIDO DE CLORO**

Dissertação apresentada à Comissão de pós-graduação da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, na área de concentração de Saneamento e Ambiente.

COMISSÃO EXAMINADORA



Prof Dr. Ruben Bresaola Júnior
Presidente e Orientador – FEC/UNICAMP



Prof Dr. Luiz Antonio Daniel
EESC/USP



Prof Dr. Carlos Gomes da Nave Mendes
FEC/UNICAMP

Campinas, 30 de agosto de 2007.

Dedicatória

Aos meus pais Tomomasa e Dirce, por todo apoio e compreensão durante a realização deste trabalho.

Agradecimentos

Aos meus pais, Tomomasa e Dirce, e as minhas irmãs, Ana Martha, Tatiana e Cynthia, pelo apoio e incentivo;

Ao Prof. Dr. Ruben Bresaola Júnior pela orientação, amizade e paciência durante a realização deste trabalho;

Ao Paulo Franquini, colega de mestrado e parceiro de pesquisa, pelo companheirismo e dedicação ao projeto;

A Janja, do Laboratório de Processos Biológicos da EESC/USP pelo apoio no ensino da técnica de cromatografia gasosa, etapa fundamental no desenvolvimento da pesquisa;

Ao Renato Marmo, Bruno Santos e Rodrigo Cisternas; por compartilhar os conhecimentos adquiridos no desenvolvimento de suas pesquisas de mestrado;

A Eka Chemicals do Brasil, em especial ao Sr. José Eduardo Gobbi e Sr. Ricardo Villalobos, pelo fornecimento de dióxido de cloro para o desenvolvimento da pesquisa;

Ao Enelton, Marco e Lúgia do Laboratório de Saneamento da FEC-UNICAMP, pela ajuda no desenvolvimento dos experimentos;

A Mary, técnica do Laboratório de Protótipos da FEC-UNICAMP;

Aos meus grandes amigos Isadora Monticelli, Juliana Vilela, Patrícia Andrade, Janaina Antonino, Fábio Noronha e Raphael Franco, por todo apoio, carinho e paciência;

À Fapesp, pela concessão do financiamento de auxílio à pesquisa;

À CNPq, pela concessão da bolsa de estudos;

A todas as pessoas que, de uma forma ou de outra contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

YANO, Dirce Maria Emi. **Estudos de formação e remoção de subprodutos de desinfecção (SPDS) em águas contendo ácidos húmicos quando submetida a dióxido de cloro**. 2007. 147p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

A presente pesquisa teve por objetivo avaliar a formação de subprodutos da desinfecção (SPDS), gerados a partir da oxidação de soluções contendo substâncias húmicas e estas com adição de íons brometo, pelo dióxido de cloro, de forma isolada, ou associada com o cloro livre, sob diferentes concentrações e tempos de contato. A detecção dos trihalometanos (THM), aldeídos e ácidos orgânicos formados foi realizada utilizando a técnica de cromatografia gasosa. Os resultados das análises cromatográficas proporcionaram a escolha da amostra que apresentou maior concentração de cada SPD para a realização de ensaios de adsorção, em diferentes concentrações de carvão ativado em pó (CAP), seguido de simulação, em condições de laboratório, de processos de tratamento físico-químico do tipo convencional de água para abastecimento. Os resultados obtidos indicaram que o uso do dióxido de cloro na oxidação de soluções contendo ácidos húmicos, com e sem a presença de brometos, gerou concentrações de THM abaixo do preconizado pela portaria 518 do MS; enquanto que a aplicação do cloro livre, após o uso do dióxido de cloro como oxidante primário, combinado com a presença de íons brometo, produziu maiores concentrações dos mesmos. Variando-se as dosagens de dióxido de cloro, houve formação de aldeídos em concentrações baixas, e a variação da dosagem de ácidos húmicos e íons brometo não acarretaram na formação significativa dos mesmos. Para as dosagens de ácidos húmicos, brometos e oxidantes estudadas não houve formação significativa de ácidos orgânicos. A utilização do CAP seguido de tratamento convencional promoveu a adequação da água nos valores máximos permitidos pelas normas vigentes para os parâmetros cor aparente e turbidez, não causando prejuízo à qualidade da água original. A variação da dosagem de CAP influenciou no tratamento da água, com remoção de THM mais efetiva para as dosagens mais altas. Já para aldeídos, dosagens mais baixas mostraram ser mais eficientes.

Palavras-chave: subprodutos de desinfecção, processo de tratamento de água, substâncias húmicas, dióxido de cloro, carvão ativado em pó, oxidação de águas.

ABSTRACT

YANO, Dirce Maria Emi. **Studies of formation and remotion of disinfection by products (DBP), generated by the oxidation of solutions containing humic substances through the use of chlorine dioxide.** 2007. 147p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

The objective of the present research was to analyze the formation of disinfection by products (DBP), generated by the oxidation of solutions containing humic substances with the addition of bromide ions through the use of chlorine dioxide, isolated or associated with free chlorine in different concentrations and reaction times. The technique of gaseous chromatography was applied in order to detect the formed trihalomethanes (THM), aldehydes and organic acids. The results of the chromatographic analyses allowed to choose the sample that presented the higher concentration of each DBP to carry out the assays of adsorption in different concentrations of powdered activated carbon (PAC), followed by simulation, under laboratory conditions, of conventional process of water treatment. The obtained results indicated that the use of chlorine dioxide in the oxidation of solutions containing humic acids with and without the presence of bromides resulted in THM concentrations under the ones established by the resolution n. 518 of Brazilian Health Ministry, while the use of free chlorine, after the use of chlorine dioxide as a primary oxidant, combined with the presence of bromide ions, produced higher concentrations of these. The variation of chlorine dioxide dosages resulted in the formation of aldehydes in lower concentrations, and the variation of humic acids and bromide ions dosages did not result in a significant formation of these. For the dosages of humic acids, bromides and oxidants there was no significant formation of organic acids. The use of PAC, followed by the conventional process of water treatment promoted the adequacy of the water in the maximum values allowed by the national regulations for the color and e turbidity parameters, maintaining the quality of the original water, not causing loss of quality to the original water. The variation of PAC dosage influenced the treatment of the water, with more effective removal of THM for the higher dosages. On the contrary, for aldehyds, lower dosages showed to be more efficient.

Key-words: disinfection by-products, water treatment process, humic material, chlorine dioxide, powdered activated carbon, water oxidation.

LISTA DE FIGURAS

	página
Figura 3.1 Mecanismos de formação das substâncias húmicas	8
Figura 3.2 Esquema de estratégias possíveis de serem utilizadas para a redução da formação de subprodutos da desinfecção	21
Figura 4.1 Colorímetro e condutivímetro (a); pHmêtro de bancada e turbidímetro; espectrofotômetro DR 2500 da Hach (c) e equipamento “jar-test” (d)	34
Figura 4.2 Fluxograma das etapas da pesquisa	39
Figura 4.3 Foto da bombona de 50L utilizada para coleta de água do poço e como reator de oxidação na etapa de ensaios de adsorção em CAP seguido de tratamento físico-químico	54
Figura 5.1 Concentração de clorofórmio e bromodiclorometano, para ensaios de oxidação em amostras com 2,5 mg/L de ácidos húmicos e sem a presença de íons brometo, com dióxido de cloro na concentração de 2,5 mg/L, em função da variação da concentração de cloro livre (mg/L)	72
Figura 5.2 Concentração de clorofórmio, bromodiclorometano, clorodibromometano e bromofórmio para ensaios de oxidação em amostras com 2,5 mg/L de ácidos húmicos, com dióxido de cloro na concentração de 2,5	

mg/L, seguido de oxidação com cloro livre na concentração de 10,0 mg/L, em função da variação da concentração de íons brometo	73
Figura 5.3 Concentração de glioxal e metilglioxal para ensaios de oxidação em amostras com 2,5 mg/L de ácidos húmicos, com dióxido de cloro na concentração de 2,5 mg/L, seguido de oxidação com cloro livre na concentração de 10,0 mg/L, em função da variação da concentração de íons brometo	76
Figura 5.4 Jarros com amostras para acerto de pH (a); mistura rápida (b); detalhe da medição do pH de coagulação (c); sedimentação (d)	86
Figura 5.5 Gráfico dos valores de cor aparente “inicial – após adição de CAP”, em função da dosagem de CAP (mg/L)	90
Figura 5.6 Gráfico dos valores de cor aparente “final-após filtração”, em função da dosagem de CAP (mg/L)	91
Figura 5.7 Gráfico dos valores de turbidez “inicial – após adição de CAP”, em função da dosagem de CAP (mg/L)	92
Figura 5.8 Gráfico dos valores de turbidez “final – após filtração”, em função da dosagem de CAP (mg/L)	93
Figura 5.9 Gráfico dos valores remoção de cor aparente, em função da dosagem de CAP (mg/L)	94
Figura 5.10 Gráfico dos valores remoção de turbidez, em função da dosagem de CAP (mg/L)	95
Figura 5.11 Remoção de cloro livre, em função da dosagem de CAP (mg/L)	104

LISTA DE TABELAS

	página
Tabela 3.1 Classificação das substâncias húmicas de acordo com a solubilidade em diferentes meios	9
Tabela 3.2 Potencial de oxidação de agentes oxidantes mais utilizados	13
Tabela 3.3 Características Gerais do Dióxido de Cloro	14
Tabela 3.4 Dosagens típicas de cloro utilizadas no tratamento de água	19
Tabela 3.5 Principais subprodutos da desinfecção	20
Tabela 3.6 Classificação das substâncias segundo seu potencial carcinogênico .	23
Tabela 3.7 Classificação dos principais SPDS no que se refere ao potencial carcinogênico	23
Tabela 4.1 Equipamentos utilizados nas diversas etapas da pesquisa	32
Tabela 4.2 Reagentes químicos utilizados nos ensaios de monitoramento da água bruta	35
Tabela 4.3 Reagentes químicos utilizados nas reações de oxidação	35
Tabela 4.4 Reagentes químicos utilizados nas análises cromatográficas	36

Tabela 4.5 Reagentes químicos utilizados nos ensaios de coagulação-floculação e adsorção em CAP	36
Tabela 4.6 Especificações técnicas do carvão ativado da Bahia Carbon AgroIndustrial Ltda.	37
Tabela 4.7 Parâmetros e métodos de determinação que foram utilizados no monitoramento da água bruta	42
Tabela 4.8 Dosagens utilizadas para oxidação com dióxido de cloro	47
Tabela 4.9 Dosagens utilizadas para oxidação com dióxido de cloro seguido de cloro livre	47
Tabela 4.10 Parâmetros utilizados para os ensaios de “jar-test” da primeira e segunda fase	54
Tabela 4.11 Dosagens de produtos químicos e valores de pH iniciais avaliados de acordo com o número dos ensaios para a primeira fase	57
Tabela 5.1 Resultados dos ensaios de caracterização e monitoramento da qualidade da água bruta do poço do Ginásio Multidisciplinar da Unicamp – parâmetros: pH; temperatura; condutividade; cor aparente e turbidez	62
Tabela 5.2 Resultados dos ensaios de caracterização e monitoramento da qualidade da água bruta do poço do Ginásio Multidisciplinar da Unicamp – parâmetros: alcalinidade; dureza; cloro residual; manganês; ferro e brometos	63
Tabela 5.3 Concentrações utilizadas para a primeira fase da etapa de oxidação	65
Tabela 5.4 Concentrações utilizadas para a segunda fase da etapa de oxidação	65

Tabela 5.5 Resultados de THM para ensaios de oxidação em amostras com 2,5 mg/L de ácidos húmicos, sem presença de íons brometo, com dióxido de cloro em concentrações variáveis	120
Tabela 5.6 Resultados de THM para ensaios de oxidação em amostras com concentrações variáveis de ácidos húmicos e sem presença de íons brometo, com dióxido de cloro na concentração de 2,5 mg/L	121
Tabela 5.7 Resultados de THM para ensaios de oxidação em amostras com 2,5 mg/L de ácidos húmicos e concentrações variáveis de íons brometo, com dióxido de cloro na concentração de 2,5 mg/L	122
Tabela 5.8 Resultados de THM para ensaios de oxidação em amostras com 2,5 mg/L de ácidos húmicos e sem a presença de íons brometo, com dióxido de cloro na concentração de 2,5 mg/L, seguido de oxidação com cloro livre em concentrações variáveis, com tempo de contato de 30 min	123
Tabela 5.9 Resultados de THM para ensaios de oxidação em amostras com 2,5 mg/L de ácidos húmicos e concentrações variáveis de íons brometo, com dióxido de cloro na concentração de 2,5 mg/L, seguido de oxidação com cloro livre na concentração de 10,0 mg/L, com tempo de contato de 60 min	124
Tabela 5.10 Resultados de aldeídos para ensaios de oxidação em amostras com 2,5 mg/L de ácidos húmicos, sem presença de íons brometo, com dióxido de cloro em concentrações variáveis	125
Tabela 5.11 Resultados de aldeídos para ensaios de oxidação em amostras com concentrações variáveis de ácidos húmicos e sem presença de íons brometo, com dióxido de cloro na concentração de 2,5 mg/L	126
Tabela 5.12 Resultados de aldeídos para ensaios de oxidação em amostras com 2,5 mg/L de ácidos húmicos e concentrações variáveis de íons brometo, com dióxido de cloro na concentração de 2,5 mg/L	127

Tabela 5.13 Resultados de aldeídos para ensaios de oxidação em amostras com 2,5 mg/L de ácidos húmicos e sem a presença de íons brometo, com dióxido de cloro na concentração de 2,5 mg/L, seguido de oxidação com cloro livre em concentrações variáveis, com tempo de contato de 30 min	128
Tabela 5.14 Resultados de aldeídos para ensaios de oxidação em amostras com 2,5 mg/L de ácidos húmicos e concentrações variáveis de íons brometo, com dióxido de cloro na concentração de 2,5 mg/L, seguido de oxidação com cloro livre na concentração de 10,0 mg/L, com tempo de contato de 60 min	129
Tabela 5.15 Resultados de ácidos orgânicos para ensaios de oxidação em amostras com 2,5 mg/L de ácidos húmicos, sem presença de íons brometo, com dióxido de cloro em concentrações variáveis	130
Tabela 5.16 Resultados de ácidos orgânicos para ensaios de oxidação em amostras com concentrações variáveis de ácidos húmicos e sem presença de íons brometo, com dióxido de cloro na concentração de 2,5 mg/L	131
Tabela 5.17 Resultados de ácidos orgânicos para ensaios de oxidação em amostras com 2,5 mg/L de ácidos húmicos e concentrações variáveis de íons brometo, com dióxido de cloro na concentração de 2,5 mg/L	132
Tabela 5.18 Resultados de ácidos orgânicos para ensaios de oxidação em amostras com 2,5 mg/L de ácidos húmicos e sem a presença de íons brometo, com dióxido de cloro na concentração de 2,5 mg/L, seguido de oxidação com cloro livre em concentrações variáveis, com tempo de contato de 30 min	133
Tabela 5.19 Resultados de ácidos orgânicos para ensaios de oxidação em amostras com 2,5 mg/L de ácidos húmicos e concentrações variáveis de íons brometo, com dióxido de cloro na concentração de 2,5 mg/L, seguido de oxidação com cloro livre na concentração de 10,0 mg/L, com tempo de contato de 60 min	134

Tabela 5.20 Limites de detecção dos SPDS, determinados pelas metodologias indicadas nos itens 4.3.4.3; 4.3.4.5 e 4.3.4.6, da dissertação, para aldeídos, trialometanos e ácidos orgânicos respectivamente	67
Tabela 5.21 Resultados de trialometanos para ensaios de oxidação em amostras com 2,5 mg/L de ácidos húmicos e concentrações variáveis de íons brometo, com cloro livre na concentração de 10,0 mg/L	70
Tabela 5.22 Diferença percentual da formação de THM totais com e sem aplicação de dióxido de cloro, na concentração de 2,5 mg/L, anteriormente ao cloro, na concentração de 10,0 mg/L, em função da variação das concentração de íons brometo	71
Tabela 5.23 Dosagens utilizadas para oxidação – condições amostra 14 – tempo de oxidação = 24 horas	77
Tabela 5.24 Dosagens utilizadas para oxidação – condições amostra 8 – tempo de oxidação = 1 hora	78
Tabela 5.25 Gradiente de velocidade e tempo de contato utilizados para os ensaios de “jar-test”	79
Tabela 5.26 Dosagens de produtos químicos e valores de pH iniciais avaliados de acordo com o número dos ensaios para a primeira fase: definição dos parâmetros de tratamento	80
Tabela 5.27 Resultados dos ensaios de “jar-test” – primeira fase: definição dos parâmetros ótimos de tratamento para as condições da amostra 14 – ácidos húmicos = 2,5 mg/L; íons brometo = 3,0 mg/L; dióxido de cloro = 2,5 mg/L; cloro livre = 10,0 mg/L	136

Tabela 5.28 Resultados dos ensaios de “jar-test” – primeira fase: definição dos parâmetros ótimos de tratamento para as condições da amostra 8 – ácidos húmicos = 2,5 mg/L; íons brometo = 1,0 mg/L; dióxido de cloro = 2,5 mg/L 137

Tabela 5.29 Remoções percentuais, de cor aparente e turbidez, em função da dosagem de carvão ativado em pó e sulfato de alumínio para as condições da amostra 14 – ácidos húmicos = 2,5 mg/L; íons brometo = 3,0 mg/L; dióxido de cloro = 2,5 mg/L; cloro livre = 10,0 mg/L 82

Tabela 5.30 Remoções percentuais, de cor aparente e turbidez, em função da dosagem de carvão ativado em pó e sulfato de alumínio para as condições da amostra 8 – ácidos húmicos = 2,5 mg/L; íons brometo = 1,0 mg/L; dióxido de cloro = 2,5 mg/L 83

Tabela 5.31 Dosagens de sulfato de alumínio e valores de pH iniciais e de coagulação, cor aparente e turbidez finais, em função da dosagem de carvão ativado em pó para as condições da amostra 14 – ácidos húmicos = 2,5 mg/L; íons brometo = 3,0 mg/L; dióxido de cloro = 2,5 mg/L; cloro livre = 10,0 mg/L 84

Tabela 5.32 Dosagens de sulfato de alumínio e valores de pH iniciais e de coagulação, cor aparente e turbidez finais, em função da dosagem de carvão ativado em pó para as condições da amostra 8 – ácidos húmicos = 2,5 mg/L; íons brometo = 1,0 mg/L; dióxido de cloro = 2,5 mg/L 84

Tabela 5.33 Resultados dos ensaios de “jar-test” – valores de cor aparente e turbidez “iniciais – após tempo de oxidação” 87

Tabela 5.34 Resultados dos ensaios de “jar-test” – valores de cor aparente e turbidez– “iniciais após adição de CAP” e “finais – após filtração” para as condições da amostra 14 – ácidos húmicos = 2,5 mg/L; íons brometo = 3,0 mg/L; dióxido de cloro = 2,5 mg/L; cloro livre = 10,0 mg/L 88

Tabela 5.35 Resultados dos ensaios de “jar-test” – valores de cor aparente e turbidez– iniciais após adição de CAP e finais para as condições da amostra 8 – ácidos húmicos = 2,5 mg/L; íons brometo = 1,0 mg/L; dióxido de cloro = 2,5 mg/L	89
Tabela 5.36 Resultados de trialometanos iniciais das amostras 37 e 38 comparados aos resultados da amostra 14 - condições da amostra 14 – ácidos húmicos = 2,5 mg/L; íons brometo = 3,0 mg/L; dióxido de cloro = 2,5 mg/L; cloro livre = 10,0 mg/L – tempo de oxidação = 24 h	96
Tabela 5.37 Resultados de aldeídos iniciais das amostras 39 e 40 comparados aos resultados da amostra 8 - condições da amostra 8 – ácidos húmicos = 2,5 mg/L; íons brometo = 1,0 mg/L; dióxido de cloro = 2,5 mg/L – tempo de oxidação = 1 h	97
Tabela 5.38 Variações percentuais das concentrações de THM determinadas na quarta etapa da pesquisam em relação às concentrações determinadas na terceira etapa - condições da amostra 14 – ácidos húmicos = 2,5 mg/L; íons brometo = 3,0 mg/L; dióxido de cloro = 2,5 mg/L; cloro livre = 10,0 mg/L – tempo de oxidação = 24 h	97
Tabela 5.39 Variações percentuais das concentrações de aldeídos determinados na quarta etapa da pesquisam em relação às concentrações determinadas na terceira etapa - condições da amostra 8 – ácidos húmicos = 2,5 mg/L; íons brometo = 1,0 mg/L; dióxido de cloro = 2,5 mg/L – tempo de oxidação = 1 h	97
Tabela 5.40 Resultados de trialometanos residuais – amostras filtradas – para as condições da amostra 14 – ácidos húmicos = 2,5 mg/L; íons brometo = 3,0 mg/L; dióxido de cloro = 2,5 mg/L; cloro livre = 10,0 mg/L – tempo de oxidação = 24 h	99

Tabela 5.41 Porcentagem de remoção de trialometanos após ensaios de adsorção em CAP, seguido de tratamento físico-químico	99
Tabela 5.42 Resultados de aldeídos residuais – amostras filtradas – para as condições da amostra 8 – ácidos húmicos = 2,5 mg/L; íons brometo = 1,0 mg/L; dióxido de cloro = 2,5 mg/L – tempo de oxidação = 1 h	101
Tabela 5.43 Porcentagem de remoção de aldeídos após ensaios de adsorção em CAP, seguido de tratamento físico-químico	101
Tabela 5.44 Dosagens de CAP com maior eficiência de remoção de subprodutos formados	102
Tabela 5.45 Resultados de cloro livre inicial, medidos após o tempo de oxidação das amostras e os finais, medidos após a filtração	103
Tabela 5.46 Remoção de cloro livre após ensaios de adsorção em CAP, sob diferentes concentrações	103

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS

CAP	Carvão Ativado em Pó;
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior;
CG	Cromatografia gasosa;
CG/ECD	Cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons
COD	Carbono Orgânico Dissolvido;
COT	Carbono Orgânico Total;
DBP	do inglês disinfection by-products ou SPD;
DSA	Departamento de Saneamento e Ambiente;
EESC/USP	Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo;
EPA (USEPA)	United States Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental – Estados Unidos);
FAPESP	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo;
FEC	Faculdade de Engenharia Civil;
G	Gradiente de Velocidade;
HAA	ácidos haloacéticos;
HAN	haloacetonitrilas;
HK	haloacetonas;
IB	Instituto de Biologia da UNICAMP;
IPCS	International Programme on Chemical Safety
IMEEC	Instituto de Matemática, Estatística e Computação Científica da Unicamp;
LABSAN	Laboratório de Saneamento – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo - Unicamp;

LABPRO	Laboratório de Protótipos Aplicados ao Tratamento de Águas e Efluentes – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo - Unicamp;
MOD	matéria orgânica dissolvida;
MON	matéria orgânica natural;
N	rotação do equipamento de “jar-test”, em rpm;
pH	potencial hidrogeniônico;
POA	processos oxidativos avançados;
ppb	partes por bilhão;
SANASA	Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento S/A – Campinas/SP;
SH	substâncias húmicas
SHA	substâncias húmicas aquáticas;
SM	Standard Methods;
SPDS	subprodutos da desinfecção;
USNCI	Instituto Nacional do Câncer dos Estados Unidos;
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas;
UV	ultravioleta;
THM	trialometanos (mantida a nomenclatura americana);
TTHM	trialometanos totais.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS.....	5
2.1 Objetivo geral	5
2.2 Objetivos específicos.....	5
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
3.1 Substâncias húmicas.....	7
3.2 Processos oxidativos e o tratamento de água	11
3.2.1 Dióxido de Cloro.....	13
3.2.1.1 Métodos para a geração do Dióxido de Cloro	16
3.2.2 Cloro	17
3.3 Compostos originados da oxidação de substâncias húmicas	19
3.3.1 Riscos a saúde causadas pela ingestão de subprodutos da oxidação.....	22
3.4 Tratamento convencional de água	24
3.5 Carvão ativado em pó (CAP)	26

3.6 Detecção de subprodutos por cromatografia gasosa.....	28
4 MATERIAL E MÉTODOS	31
4.1 Considerações Iniciais.....	31
4.2 Material.....	31
4.2.1 Equipamentos.....	31
4.2.2 Reagentes e materiais de laboratório.....	35
4.3 Metodologia	38
4.3.1 Considerações gerais	38
4.3.2 Monitoramento da água bruta	40
4.3.2.1 Escolha do poço fornecedor	40
4.3.2.2 Análises físico-químicas de monitoramento da fonte escolhida	41
4.3.3 Ensaio de oxidação	42
4.3.3.1 Considerações gerais	42
4.3.3.2 Preparo das soluções estoque	43
4.3.3.2.1 Ácidos húmicos.....	43
4.3.3.2.2 Brometo de potássio.....	44
4.3.3.2.3 Dióxido de cloro	44
4.3.3.2.4 Hipoclorito de sódio.....	45

4.3.3.3 Primeira fase: oxidação com dióxido de cloro	46
4.3.3.4 Segunda fase: oxidação com dióxido de cloro seguido de cloro livre.....	46
4.3.4 Determinação dos SPDS por análises cromatográficas	48
4.3.4.1 Considerações gerais	48
4.3.4.2 Preparo das soluções estoque	48
4.3.4.2.1 Solução 0,10M Na ₂ S ₂ O ₃	48
4.3.4.2.2 Solução de penta flúor benzil hidroxil amina cloridato (PFBOA.HCl) – 1mg/mL.....	48
4.3.4.2.3 Solução de 18N H ₂ SO ₄	49
4.3.4.2.4 Solução de n-hexano com decafluorbifenil – 0,20 µg/ L	49
4.3.4.2.5 Solução de 0,10N H ₂ SO ₄	49
4.3.4.2.6 Tampão fosfato (1% de Na ₂ HPO ₄ e 99% KH ₂ PO ₄)	49
4.3.4.2.7 Solução de brometo de pentafluortolueno – 100 mg/L	50
4.3.4.2.8 Solução 1M de H ₂ SO ₄	50
4.3.4.2.9 Solução de ácido crotônico – 700 mg/L	50
4.3.4.3 Determinação de aldeídos	51
4.3.4.4 Determinação de trialometanos	51
4.3.4.5 Determinação de ácidos orgânicos	52

4.3.5 Ensaio de adsorção em carvão ativado em pó (CAP), seguido de tratamento físico-químico da água	53
4.3.5.1 Considerações gerais	53
4.3.5.2 Preparo das soluções e suspensões estoques	55
4.3.5.2.1 Sulfato de alumínio	55
4.3.5.2.2 Carvão ativado em pó (CAP)	55
4.3.5.3 Primeira fase: definição dos parâmetros ótimos de tratamento	56
4.3.5.4 Segunda fase: ensaios de adsorção em CAP	58
4.3.5.4.1 Determinação dos SPDS iniciais e residuais por análises cromatográficas	59
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1 Considerações gerais	61
5.2 Análises físico-químicas de monitoramento da fonte escolhida	61
5.3 Ensaio de oxidação	64
5.4 Determinações dos SPDS por análises cromatográficas	66
5.4.1 Triolometanos	68
5.4.2 Aldeídos	74
5.4.3 Ácidos Orgânicos	77
5.4.4 Condições das amostras selecionadas para continuidade do trabalho	77

5.5 Ensaio de adsorção em carvão ativado em pó (CAP), seguido de tratamento físico-químico da água	78
5.5.1 Considerações gerais	78
5.5.2 Primeira fase: definição dos parâmetros ótimos de tratamento físico-químico	79
5.5.3 Segunda fase: ensaios de adsorção em CAP	85
5.5.3.1 Eficiência de remoção dos SPDS formados	96
5.5.3.2 Eficiência de remoção de cloro livre	103
6 CONCLUSÕES	105
7 SUGESTÕES	109
REFERÊNCIAS.....	111
ANEXOS	117
ANEXO I - RESULTADOS DE TRIALOMETANOS, ALDEÍDOS E ÁCIDOS ORGÂNICOS PARA OS ENSAIOS DE OXIDAÇÃO, VARIANDO-SE A CONCENTRAÇÃO DE DIÓXIDO DE CLORO, ÁCIDOS HÚMICOS E ÍONS BROMETO.....	119
ANEXO II - RESULTADOS DOS ENSAIOS DE “JAR-TEST” – PRIMEIRA FASE: DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS ÓTIMOS DE TRATAMENTO	135

1 INTRODUÇÃO

O cloro tem sido utilizado como oxidante da matéria orgânica e agente desinfetante sobre microrganismos patogênicos ou não presentes na água por mais de 100 anos (RICHARDSON, 2000). Porém, sua utilização nos processos de desinfecção tem apresentado aspectos que podem ser considerados negativos, principalmente no que se refere à produção de compostos e subprodutos indesejáveis, provenientes das reações entre a matéria orgânica natural (substâncias húmicas) e os produtos químicos presentes no líquido.

Em 1974, pesquisadores holandeses e americanos (BELLAR et al., 1974 e ROOK, 1974) foram pioneiros em detectar a presença de subprodutos halogenados após processos de desinfecção final de águas para abastecimento público. Resultados de recentes estudos corroboram com estes pesquisadores, indicando que o uso do cloro como oxidante promove a formação de subprodutos da desinfecção (SPDS). As principais classes desses compostos são representadas pelos trihalometanos (THM), ácidos haloacéticos (HAA), haloacetônitrilas (HAN), entre outros (KIM et al., 2002; SERODES et al., 2003; WHITE et al., 2003; YOON et al., 2003).

Em 1976, segundo Garcia-Villanova et al. (1997), o Instituto Nacional do Câncer dos Estados Unidos (USNCI) publicou um relatório correlacionando a presença de clorofórmio ao desenvolvimento de câncer em animais de laboratório. Wilikins et al. (1979), Flaten (1992), Mcgeehin et al. (1993), Cantor et al. (1998), Hildesheim et al. (1998), entre outros, citados por HSU et al. (2001), estudaram e concluíram que existe a

possibilidade de se desenvolver câncer em pessoas que façam uso de águas com SPDS.

Os fatores mais importantes que influenciam na formação de subprodutos da desinfecção são a presença de precursores orgânicos, tipo de desinfetante e concentração dos mesmos, pH, temperatura, presença de brometos, entre outros (Amy et al, 1987).

Devido à crescente preocupação quanto ao risco de que os SPDS originados pela aplicação de cloro livre podem causar à saúde, outros desinfetantes, como o dióxido de cloro, têm sido utilizados no tratamento da água de abastecimento. Este composto é um eficiente desinfetante e oxidante, e sua aplicação, segundo alguns autores, não produz THM e sim uma quantidade pequena de halogenados orgânicos totais (WERDEHOFF e SINGER, 1987). É mais eficiente que o cloro na inativação de vírus como o *Cryptosporidium* e da *Giárdia*, e também no controle de sabor e odor; bem como na remoção de ferro e manganês (EPA, 1999).

Singer (1992) “apud” EPA (1999) observa que a formação dos subprodutos da desinfecção do dióxido de cloro não tem sido adequadamente pesquisada, e que, espera-se que estes subprodutos sejam os mesmos gerados pelo ozônio.

De acordo com Masschelein (1992) e Richardson (1998), a oxidação da matéria orgânica natural (MON) pelo dióxido de cloro, pode gerar aldeídos e ácidos carboxílicos. Estudo desenvolvido por Ivancev-Tumbas e Dalmacija (2001) indicam que formaldeído, acetaldeído, glioxal e metilglioxal são os principais aldeídos formados através destas reações de oxidação.

De acordo com Raczyk-Stanislawiak et al. (2004), a preocupação quanto a formação de aldeídos através da oxidação da matéria orgânica natural deve-se ao fato de que os mesmos são biodegradáveis e na ausência de residuais de dióxido de cloro na água, possibilita o crescimento de bactérias no sistema de distribuição de água.

Artigos publicados pelo IPCS (International Programme on Chemical Safety), comentam sobre estudos que associam o desenvolvimento de câncer nasal em humanos pela inalação de formaldeído. Outros estudos desenvolvidos em ratos de laboratório indicaram que a ingestão de águas com formaldeído resultou no desenvolvimento de tumores gastrintestinais e leucemias, e a exposição à inalação de acetaldeído resultou no desenvolvimento de câncer no trato respiratório.

Deste modo, torna-se extremamente importante o desenvolvimento de estudos visando identificar e quantificar os subprodutos deste processo de oxidação, bem como a remoção dos mesmos, buscando-se alternativas para garantir a qualidade da água distribuída, tanto nas suas características químicas como biológicas, visando a preservação e manutenção da saúde pública da população.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Identificar a formação de subprodutos orgânicos da desinfecção (SPDS), gerados a partir da oxidação de soluções contendo substâncias húmicas e íons brometo pelo dióxido de cloro, e avaliar a remoção dos mesmos com uso de carvão ativado em pó (CAP), seguido de tratamento físico químico do tipo convencional para águas de abastecimento público.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- verificar a influência da concentração de dióxido de cloro na formação de trialometanos, aldeídos e ácidos orgânicos;
- verificar a influência da concentração de ácidos húmicos na formação de trialometanos, aldeídos e ácidos orgânicos;
- verificar a influência da concentração de íons brometo na formação de trialometanos, aldeídos e ácidos orgânicos;
- verificar a influência da concentração de dióxido de cloro, combinada com o cloro livre na formação de trialometanos, aldeídos e ácidos orgânicos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Substâncias húmicas

A matéria orgânica natural é encontrada em fontes de águas subterrâneas e superficiais e consiste de substâncias húmicas, aminoácidos, açúcares, ácidos alifáticos, ácidos aromáticos e um grande número de outras moléculas orgânicas (THURMAN, 1985).

Os compostos orgânicos presentes na composição do solo podem ser classificados como substâncias húmicas e não húmicas. Esta última é formada por carboidratos, proteínas, peptídeos, aminoácidos e gorduras e é, facilmente, degradada por microrganismos presentes no solo (SPARKS, 1995). As substâncias húmicas ocorrem em praticamente todos os tipos de solos, de águas e de sedimentos da hidrosfera. São provenientes da decomposição de plantas e tecidos animais (GAFFNEY et al., 1996).

Segundo Cardoso et al. (1992), a gênese das substâncias húmicas, ou humificação é parte integrante do ciclo do carbono, na qual formas orgânicas desses elementos acumulam e se estabilizam no solo. Ainda de acordo com este autor, existem pelo menos quatro destacados processos de formação de substâncias húmicas durante a decomposição de resíduos orgânicos presentes no solo. O principal deles é a oxidação de substratos hidrolisados monoméricos para conduzir a polímeros macromoleculares de cor mais ou menos escura. Os primeiros estudos consideravam que o húmus era formado diretamente de produtos da degradação microbiana

incompleta da lignina. A teoria mais antiga de formação do húmus é representada pelo processo nº 1, onde os açúcares e os aminoácidos, formados durante o metabolismo microbiano, continuam as reações de polimerização não enzimática para formar polímeros nitrogenados semelhantes ao húmus. No processo nº 3, os aldeídos e ácidos fenólicos, liberados pela lignina durante as reações com microrganismos, convergem enzimaticamente para quinonas, as quais se polimerizam na presença de compostos nitrogenados para formar macromoléculas parecidas com o húmus. O processo nº 2 é similar com o nº 3, exceto que os polifenóis são sintetizados por microrganismos a partir de fontes de carbono não lignínicas, como a celulose. Os polifenóis são então enzimaticamente oxidados a quinonas e convertidos em substâncias húmicas. As modificações na estrutura química da lignina, que perde grupos metoxil (CH_3O) com geração de hidroxifenóis e as reações de oxidação de cadeias alifáticas para formar grupos COOH são indicadas no processo nº 4. Deve ser destacado que os quatro processos podem acontecer simultaneamente no solo, porém, não com a mesma extensão ou na mesma ordem de importância.

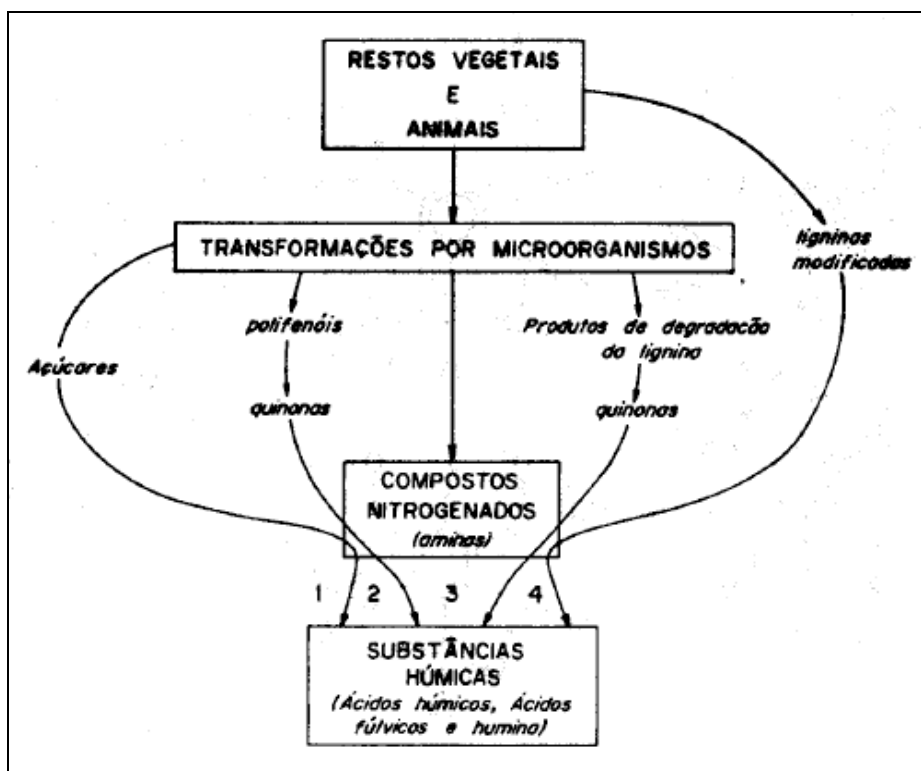


Figura 3.1: Mecanismos de formação das substâncias húmicas
Fonte: CARDOSO et al. (1992).

A classificação das substâncias húmicas de acordo com a sua solubilidade em diferentes meios é mostrada na tabela 3.1. Thurman (1985), em termos de classificação, comenta que as substâncias húmicas que precipitam em meio ácido são os ácidos húmicos, e as que permanecem em solução são os fúlvicos. Gaffney et al. (1996) comentam que os ácidos fúlvicos são aqueles compostos orgânicos, que são solúveis em água para qualquer valor de pH.

Rebhun e Lurie (1993) explicam que, durante a década de 50, as substâncias húmicas aquáticas eram chamadas de ácidos amarelos. Segundo esses autores, em águas doces superficiais os compostos húmicos representam cerca de 40 a 60% do carbono orgânico dissolvido (COD) nelas presentes. O carbono orgânico dissolvido é o carbono orgânico presente em uma solução, que passa em um filtro de prata ou fibra de vidro com poros de 0,45 µm, sendo determinado por oxidação quando submetido ao dióxido de carbono (CO₂) (THURMAN, 1985; AWWA, 1998).

Tabela 3.1 Classificação das substâncias húmicas de acordo com a solubilidade em diferentes meios

Fração	Característica
Ácido Húmico	Fração solúvel em NaOH e insolúvel em álcool e ácidos minerais
Ácido Fúlvico	Fração solúvel em NaOH e ácidos minerais e insolúvel em álcool
Ácido Himatomelânico	Fração solúvel em NaOH e álcool e insolúvel em ácidos minerais
Humina	Resíduo da separação dos compostos anterior, insolúvel em NaOH e água

Fonte: SPARKS (1995) e GAFFNEY et al. (1996).

As substâncias húmicas são estruturas poliméricas que consistem de compostos aromáticos e alifáticos interligados de tal maneira que estes grupos perdem a sua identidade dentro da estrutura complexa. Os ácidos húmicos apresentam grupos fenólicos OH, estruturas de quinonas, unidades de oxigênio como ponte, grupos COOH variadamente dispostos no anel aromático e o composto nitrogênio como componente estrutural. Ocorre também a presença de carboidratos e proteínas. Os ácidos fúlvicos

são constituídos basicamente por ácidos fenólicos e benzocarboxílicos, ligados entre si por pontes de hidrogênio, com abundância de grupos COOH formando uma estrutura polimérica de estabilidade considerável (CARDOSO et al., 1992).

Segundo De Salvo (2002), as substâncias húmicas representam cerca de 50 % do COD presente em águas superficiais, porém essa porcentagem pode chegar a 80 % em águas muito coloridas. Babcock e Singer (1979), afirmam que os ácidos húmicos e fúlvicos, juntos, constituem mais de 80 % de toda a MON dissolvida no ambiente aquático. Black e Christman (1963) isolaram a MON de águas superficiais coloridas, de diversas fontes, encontrando concentrações na faixa de 15 a 50 mg/L. Estas eram constituídas principalmente de ácidos fúlvicos (87 %), himatomelânicos (11 %) e húmicos (2 %). Os resultados obtidos por estes pesquisadores demonstraram uma uniformidade no percentual de cada classe de composto, independente da fonte de onde foi obtido.

As investigações químicas sobre as substâncias húmicas (SH) no solo datam de 200 anos. Entretanto, o interesse pelo estudo das substâncias húmicas aquáticas (SHA) intensificou-se nos últimos trinta anos principalmente em razão da conscientização sobre a importância da qualidade química da água para consumo humano (ROCHA e ROSA, 2003).

As SHA, compondo-se dos ácidos húmico e fúlvico e da humina, têm sido por muito tempo reconhecidas como a fração da matéria orgânica natural (MON) responsável pela produção de subprodutos da desinfecção (SPDS) durante o tratamento de água (ROOK, 1977). Marmo (2005) comprovou a formação de SPDS, quando cloro livre na presença ou não de íons brometo foi usado como pré-oxidante em águas tratadas. Segundo Carswell et al. (1977) “apud” Macedo (2001), a formação de trihalometanos (THM), durante o processo de cloração, ocorre em razão das reações do cloro livre com as SHA, precursoras, que naturalmente estão presentes nos mananciais.

Segundo Garcia-Villanova et al (1997) o ácido fúlvico representa mais de 90 % das substâncias húmicas em muitos mananciais. Midwood e Felbeck (1968) também

demonstraram que uma água colorida, oriunda da drenagem de um solo de turfa húmica, contendo matéria orgânica, era formada por mais de 80 % de ácidos fúlvicos. Segundo esses autores, a concentração de ácidos húmicos nas águas naturais é, geralmente, muito baixa, oscilando entre de 0,5 a 2 % das substâncias húmicas. A opção por utilizar soluções de ácidos húmicos como precursoras da formação de SPDS deu-se devido à facilidade da obtenção e do manuseio dos mesmos embora a concentração de ácidos fúlvicos seja superior à de ácidos húmicos em águas naturalmente coloridas (MARMO, 2005).

Di Bernardo et al.(2002) comentam que diversas pesquisas realizadas pela EESC-USP utilizam somente os ácidos húmicos em virtude da sua simplicidade na elaboração de soluções e obtenção de padrões para análises de laboratório, embora a concentração de ácidos fúlvicos seja superior à de ácidos húmicos em águas naturalmente coloridas. A literatura corrobora, indicando que os principais constituintes orgânicos naturais, na forma de carbono orgânico dissolvido (COD), em mananciais são os ácidos húmicos, ácidos fúlvicos, ácidos himatomelânicos e huminas (GAFFNEY et al., 1996; SPARKS, 1995).

3.2 Processos oxidativos e o tratamento de água

A desinfecção é descrita por Richter e Azevedo Netto (1991) como um processo que visa à inativação de microrganismos presentes na água. Três mecanismos se fazem presentes no processo: a destruição da estrutura celular; a interferência no metabolismo; e a ingerência na biosíntese e crescimento celular. Dependendo do tipo de oxidante, pode haver a combinação destes fatores, através de um processo sinérgico (EPA, 1999).

Para serem usados nas estações de tratamento de água, os desinfetantes devem apresentar as seguintes características: destruir, em tempo razoável, os organismos patogênicos na quantidade em que se apresentam e nas condições das

águas; não ser tóxico ao ser humano e aos animais domésticos e, nas dosagens usuais, não causar sabor e odor nas águas. Também deve ser disponível a custo razoável e oferecer condições seguras de transporte, armazenamento, manuseio e aplicação na água; ter sua concentração na água medida de forma rápida por meio de métodos simples e confiáveis; produzir residuais persistentes na água, assegurando deste modo, a qualidade da água contra eventuais contaminações nas diferentes partes do sistema de abastecimento (DI BERNARDO, 1993).

Dentre os principais desinfetantes utilizados nas estações de tratamento de água, para o consumo humano, destaca-se o cloro. Ao longo das duas últimas décadas, tem crescido o interesse por desinfetantes alternativos, em decorrência da possibilidade da formação de subprodutos da desinfecção, como os trihalometanos, ácidos haloacéticos, entre outros compostos halogenados, que podem causar riscos à saúde pública (DI BERNARDO, 1993).

Outros desinfetantes que têm sido utilizados são o dióxido de cloro, as cloroaminas, o ozônio, a água oxigenada e o permanganato de potássio (EPA, 1999). A desinfecção também pode ocorrer através do uso de radiação ultravioleta (UV) e processos oxidativos avançados (POA), como Fenton e Fotofenton. Estes compostos, incluindo o cloro, além da função de desinfetante, servem ainda para vários outros propósitos no tratamento de água, tais como o controle de crescimento de algas, auxiliar de floculação, oxidação de compostos orgânicos naturais e sintéticos, oxidação de compostos inorgânicos como sais de manganês e ferro, remoção de cor e controle de gosto e odor (EPA, 1999).

A capacidade de oxidação dos compostos está ligada diretamente ao potencial de oxidação e a cinética da reação de cada um deles. Os valores de potenciais de oxidação de alguns produtos utilizados no tratamento de águas de abastecimento podem ser observados na tabela 3.2.

Tabela 3.2 Potencial de oxidação de agentes oxidantes mais utilizados

Espécie	Potencial de Oxidação (V)	Espécie	Potencial de Oxidação (V)
Flúor	3,03	Ácido hipobromoso	1,59
Radical hidroxila	2,80	Dióxido de cloro	1,57
Oxigênio elementar	2,42	Ácido hipocloroso	1,49
Ozônio	2,07	Cloro	1,36
Peróxido de hidrogênio	1,77	Oxigênio molecular	1,23
Radical peróxido	1,70	Bromo	1,09
Íon permanganato	1,67	Iodo	0,54

Fonte: Adaptado de NOGUEIRA e GUIMARÃES (1998).

3.2.1 Dióxido de Cloro

Há notícias da descoberta do dióxido de cloro por volta do início do século XIX por meio da acidificação de clorato de potássio com ácido sulfúrico ou ácido clorídrico. Porém, somente no final desse século é que foi identificada a formação de um gás constituído de uma mistura de cloro e dióxido de cloro, com coloração verde-amarelada. Com a descoberta do clorito de sódio na década de 1940, a produção de dióxido de cloro tornou-se viável do ponto de vista comercial. Desde o início do século XX, quando foi usado em um hotel na cidade de Ostende (Bélgica), esse poderoso oxidante passou a ser conhecido e utilizado como desinfetante. Há informações de que tenha sido adotado como desinfetante e oxidante na Estação de Tratamento de Água de Niagara Falls (EUA) em 1944. As referências bibliográficas dão conta de que há mais de mil ETAs em todo mundo que empregam o dióxido de cloro como desinfetante de água para consumo humano. (DI BERNARDO, 1993).

O dióxido de cloro é um composto de cloro com estado de oxidação + IV. É um composto altamente volátil e sua molécula é relativamente pequena, e altamente energética. Quando em solução aquosa origina radical livre e em concentrações elevadas na água, reage violentamente com agentes redutores. Entretanto é relativamente estável em soluções diluídas presentes em tanques fechados, na ausência de luz. O dióxido de cloro atua como um oxidante altamente seletivo, em função de seu mecanismo de transferência de um único elétron, sendo reduzido a clorito (ClO_2^-). (DI BERNARDO, 1993).

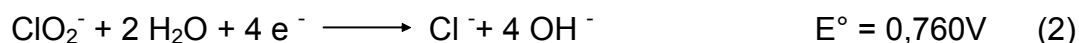
O dióxido de cloro é explosivo sob pressão, por isso não pode ser comprimido ou estocado como gás devendo ser gerado no local onde será utilizado. Em concentrações maiores que 10 g/L, em solução, existem vapores explosivos, mas para o tratamento de água potável, o ClO_2 é usado nas dosagens entre 0,1 e 5,0 mg/L, o que proporciona segurança na sua utilização (USEPA, 1999). A Tabela 3.3 apresenta características químicas do dióxido de cloro.

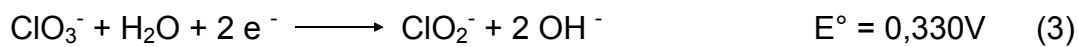
Tabela 3.3 Características Gerais do Dióxido de Cloro

Fórmula Química	ClO_2
Peso Molecular	67,5 g/mol
Ponto de Fusão	-59°C
Ponto de Ebulição	11°C
Solubilidade em água	0,8 g/100g

Fonte: Adaptado de Harris (2001)

As principais meias reações de óxido-redução e os respectivos potenciais de eletrodo padrão segundo Di Bernardo (1993) são apresentadas nas equações 1 a 4:





Em água o clorito é o produto final predominante. Aproximadamente de 50 a 70 % do dióxido de cloro consumido é convertido a clorito e cerca de 30% a clorato (ClO_3^-) e cloreto (Cl^-). Nos Estados Unidos, o valor recomendado para a soma das concentrações dos residuais de dióxido de cloro (ClO_2), clorito (ClO_2^-) e clorato (ClO_3^-) é de 1 mg/L (como Cl_2) na água, enquanto, de acordo com a regra MDPB (*Microbia/-disinfection by-product*), o valor máximo do residual (*Maximum contaminant level*) de dióxido de cloro proposto é de 0,8 mg/L e de clorito de 1,0 mg/L. No Brasil de acordo com a Portaria 518 (2004), a concentração máxima de clorito na água destinada ao consumo humano é de 0,2 mg/L. (DI BERNARDO, 1993).

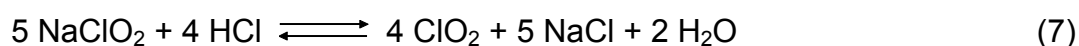
De acordo com Di Bernardo (1993), ao contrário do gás cloro que sofre hidrólise na água, o dióxido de cloro não hidrolisa mesmo em concentrações relativamente altas, permanecendo como gás dissolvido na água, embora possa formar, com velocidades de reação muito lentas, espécies com carga negativa. A velocidade de reação de hidrólise do ClO_2 na água é cerca de 10 milhões de vezes inferior à do gás cloro em pH neutro. Em temperaturas maiores que 10°C, o dióxido de cloro é cerca de 10 vezes mais solúvel que o cloro em água. É extremamente volátil e pode ser facilmente removido de soluções aquosas diluídas por aeração ou recarbonatação com CO_2 . O dióxido de cloro não pode ser comprimido ou armazenado comercialmente como gás: é explosivo sob pressão e em concentrações superiores a 10% (por volume no ar). Sua temperatura de ignição é da ordem de 130°C. A natureza explosiva de soluções aquosas concentradas de dióxido de cloro (> 10 g/L) é decorrente da combinação de fatores tais como: pressão parcial do próprio dióxido de cloro, temperatura da solução e quantidade de vapor e sua pressão no espaço acima da solução. Como soluções concentradas podem liberar o gás para a atmosfera, os geradores, em geral, são indicados para produzirem soluções com concentrações variáveis de 1,0 a 5,0 g ClO_2 /L.

Ainda de acordo com Di Bernardo (1993), comparado ao cloro, as principais vantagens do uso de dióxido de cloro no tratamento de água são: diminui a formação de subprodutos halogenados (THM, AHA, etc.); reduz e controla sabor e odor relacionados a compostos produzidos pelas algas; é um desinfetante eficiente em uma faixa ampla de pH; maior remoção de protozoários patogênicos. As principais desvantagens são: métodos de análises mais complexos; equipamento de geração sofisticado e instalado no local da estação de tratamento; custo mais elevado de produção; necessidade de armazenamento de dois ou três produtos químicos.

3.2.1.1 Métodos para a geração do Dióxido de Cloro

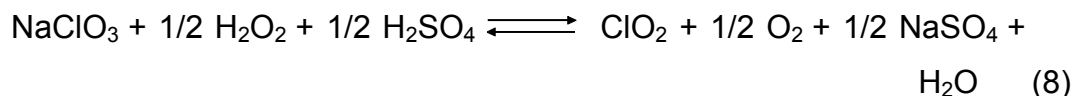
O dióxido de cloro pode ser gerado de diversas formas. A maneira mais usual utiliza o clorito de sódio (NaClO_2) como matéria prima na produção (Aieta e Berg, 1986). Outra forma de produção do dióxido de cloro é através do clorato de sódio (NaClO_3). Essa forma era mais comumente utilizada pela indústria de papel e celulose, mas já vem sendo implantada em grande escala para o tratamento de água potável (EPA, 1999).

A geração do dióxido de cloro através da solução de clorito de sódio é conhecida há muito tempo e consiste na reação do clorito de sódio com o gás cloro, ácido hipocloroso ou ácido clorídrico. E pode ser melhor entendida através das equações 5 a 7 (EPA, 1999):



Quando se utiliza o clorato de sódio na produção de dióxido de cloro, o clorato de sódio é reduzido através de uma mistura de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ácido

sulfúrico (H₂SO₄) concentrados. Sua reação é melhor representada pela equação 8 (Eka Chemicals do Brasil S.A.):



3.2.2 Cloro

Segundo Richter e Azevedo Netto (1991), o cloro é o desinfetante mais largamente empregado, pois é facilmente disponível como gás, líquido ou sólido (hipoclorito). Relativamente aos outros desinfetantes é mais barato, de melhor facilidade de aplicação devido à sua alta solubilidade em água. Além disso, deixa residual em solução, e é facilmente determinado sendo eficaz na redução da maioria dos microrganismos patogênicos ou não. Porém, apresenta como desvantagens, o fato de ser um gás venenoso e corrosivo, requerendo cuidadoso manejo. Pode originar compostos na água que aferem gosto e odor, além de formar trialometanos e outros subprodutos de desinfecção indesejáveis. Outra desvantagem do cloro livre é que não é tão eficiente na remoção de protozoários (EPA, 1999).

Nas condições atmosféricas normais o cloro é um gás amarelo esverdeado facilmente detectável pelo seu cheiro extremamente irritante e penetrante. O cloro, quando adicionado à água isenta de impurezas se hidrolisa segundo a equação (1). Dependendo dos valores de pH da água o ácido hipocloroso (HClO) se dissocia formando o íon hipoclorito (OCl⁻), em diferentes níveis de concentração, conforme a equação (2) (DI BERNARDO, 1993).

Para valores de pH entre 6,5 e 8,5, a dissociação é incompleta e as espécies HClO e OCl⁻ aparecem simultaneamente. Abaixo do pH 6,5 praticamente não ocorre a dissociação do HClO e acima de 8,5 a dissociação é completa. Como germicida, os

efeitos do HClO são muito maiores do que os do OCl⁻, sendo preferível a cloração com valores baixos de pH (EPA 1999).



Na presença do íon brometo (Br⁻), pode ocorrer a oxidação deste pelo ácido hipocloroso, formando o ácido hipobromoso (HOBr), conforme pode ser observado na equação (3). (WESTERHOFF et al., 2004).



As reações do cloro, nesta situação, têm um menor valor de pKa (7,5) se comparadas com a do bromo (8,8), favorecendo a formação do ácido hipobromoso (WESTERHOFF et al., 2004). Os autores também concluíram em suas pesquisas que as reações do brometo com a matéria orgânica natural (substâncias húmicas e ácidos hidrofílicos) são mais rápidas que as do cloro, na ordem de 10 vezes. Os ácidos hipocloroso e hipobromoso reagem com o material orgânico de origem natural formando subprodutos halogenados, cujos principais representantes são os trihalometanos (BORGES, 2002).

O cloro pode ser aplicado na forma de gás cloro, hipoclorito de sódio (NaOCl) e hipoclorito de cálcio. O hipoclorito de sódio é formado dissolvendo-se o gás cloro em uma solução de hidróxido de sódio, e sua reação na água é dada pela equação (12).



As dosagens típicas para aplicação em águas de abastecimento das várias formas do cloro são apresentadas na tabela 3.4.

Tabela 3.4 Dosagens típicas de cloro utilizadas no tratamento de água

Formas de Cloro	Faixa de Dosagens (mg/L)
Hipoclorito de cálcio	0,5 – 5,0
Hipoclorito de sódio	0,2 – 2,0
Gás cloro	1,0 – 16,0

Fonte: EPA, 1999.

3.3 Compostos originados da oxidação de substâncias húmicas

Os subprodutos halogenados são formados quando a matéria orgânica natural (MON) reage com o cloro livre ou com o bromo livre. Os não halogenados, conforme EPA (1999) são também formados quando poderosos oxidantes reagem com compostos orgânicos presentes na água.

Segundo Singer (1999), os principais fatores que influenciam a formação de SPDS são: pH; tempo de contato; temperatura; natureza e concentração da matéria orgânica natural; dosagem de cloro aplicada; residual de cloro livre e concentração de brometos.

A geração de diferentes compostos (SPDS), e em diferentes concentrações, depende, principalmente, do tipo de desinfetante, da qualidade da água, do tempo de contato e de fatores ambientais tais como alcalinidade, pH, temperatura, força iônica e catalisadores naturais (DANIEL, 2001). Yoon et al. (2003) comentam que as substâncias húmicas possuem o potencial de gerar subprodutos indesejáveis da desinfecção tais como trihalometanos, ácidos haloacéticos, haloacetonas e haloacetronitrilas, como resultado das reações com o cloro.

Na tabela 3.5 estão relacionados alguns dos principais subprodutos da desinfecção possíveis de serem produzidos por cloro livre ou por diferentes oxidantes usados no tratamento de água.

Tabela 3.5 Principais subprodutos da desinfecção

Subprodutos da desinfecção e residuais dos desinfetantes	
Residuais dos desinfetantes	Subprodutos orgânicos halogenados
Cloro Livre	Trialomitanos (THM)
Ácido hipocloroso	Clorofórmio
Íon hipoclorito	Diclorobromometano
Cloramina	Dibromoclorometano
Monocloramina	Bromofórmio
	Ácidos Haloacéticos (HAA)
Subprodutos inorgânicos	Ácido monocloraacético
	Ácido dicloroacético
Íon clorato	Ácido tricloroacético
Íon clorito	Ácido monobromoacético
Íon bromato	Ácido dibromoacético
Íon iodato	Haloacetoneitras (HAN)
Peróxido de hidrogênio	Dicloroacetoneitila
Amônia	Bromocloroacetoneitila
	Dibromoacetoneitila
Subprodutos orgânicos da oxidação	Haloacetonas (HK)
	1,1 – dicloropropanona
Aldeídos	1,1,1 – tricloropropanona
Formaldeído	Clorofenóis
Acetaldeído	2 – clorofenol
Glioxol	2,4 – diclorofenol
Hexanol	2,4,6 – triclorofenol
Heptanol	Cloropictinas
Ácidos Carboxílicos	Cloridrato
Ácido hexanóico	Cloreto de cianogênio
Ácido heptanóico	N – organocloroaminas
	Carbono Orgânico assimilável
Ácido oxalíco	3 – cloro – 4 (diclorometil) – 5 hidroxi 2 (5H) furanona

Fonte: Adaptado de EPA, 1999.

Os esforços para controlar a formação de SPDS, através da modificação de seus tipos e de suas concentrações estão focados principalmente em: selecionar o manancial em função da qualidade da água e seu possível controle; remover os precursores de SPDS; otimizar o processo de tratamento com mudança do ponto de cloração e limitação do tempo de contato; seleção de desinfetantes alternativos e remoção dos subprodutos formados (DE SALVO, 2002).

A figura 3.2 ilustra, esquematicamente, as estratégias que podem ser utilizadas para a redução da formação de subprodutos da desinfecção.

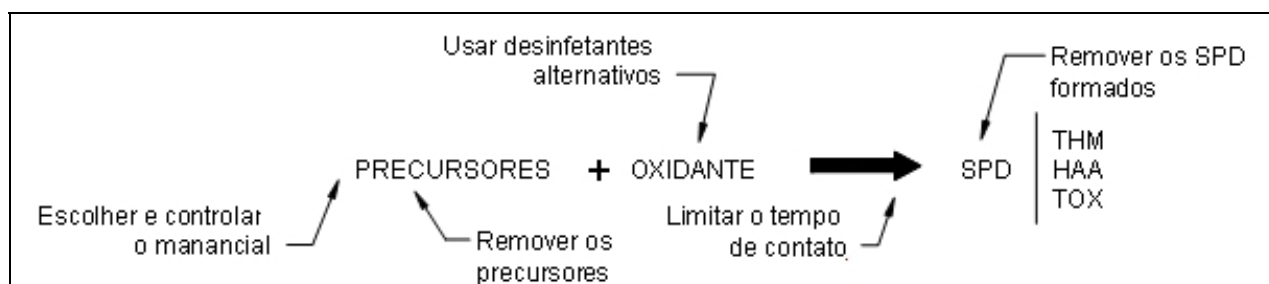


Figura 3.2 Esquema de estratégias possíveis de serem utilizadas para a redução da formação de subprodutos da desinfecção.

Fonte: adaptado de DE SALVO (2002).

O uso de desinfetantes alternativos, tais como ozônio, dióxido de cloro, permanganato de potássio, cloroaminas e radiação ultravioleta podem reduzir, ou até mesmo eliminar a formação dos THM. Os mesmos, quando utilizados como oxidantes na etapa de pré-oxidação, podem reduzir a concentração de precursores (EPA, 1999).

O dióxido de cloro (ClO_2) produz subprodutos inorgânicos, como clorito e clorato e geralmente alguns subprodutos orgânicos. Porém, Singer (1992) “apud” EPA (1999) notou que a formação de substâncias orgânicas não halogenadas, a partir do ClO_2 , não foram ainda adequadamente pesquisadas. Segundo o autor, pode ser esperado que este oxidante produza os mesmos tipos de compostos, que são gerados através da ozonização. A aplicação de dióxido de cloro, segundo alguns autores, não produz THM e sim uma quantidade pequena de halogenados orgânicos totais.

De acordo com Masschelein (1992) e Richardson (1998), a oxidação da matéria orgânica natural (MON) pelo dióxido de cloro, pode gerar aldeídos e ácidos carboxílicos. Estudo desenvolvido por Ivancev-Tumbas e Dalmacija (2001) indicam que o formaldeído, acetaldeído, glioxal e metilglioxal são os principais aldeídos formados através destas reações de oxidação.

3.3.1 Riscos a saúde causadas pela ingestão de subprodutos da oxidação

A preocupação com os possíveis riscos à Saúde Pública associados à ingestão de subprodutos orgânicos provenientes das reações de oxidação de substâncias húmicas surgiu por volta de 1970, conjuntamente com os trabalhos de Bailar et al. (1974) e Rook (1974). Resultados de pesquisas realizadas por Komulainen (2004), Lee, S. et al. (2004) e Tominaga e Midio (1999) indicam que existe uma alta probabilidade no desenvolvimento de câncer de bexiga, cólon e reto na exposição a estes compostos presentes na água (MARMO, 2005).

Em 1979, a EPA estabeleceu como limite máximo para os Trialometanos Totais (TTHM - soma dos quatro principais Trialometanos: Clorofórmio, Bromodiclorometano, Dibromoclorometano e Bromofórmio) a concentração de 100 g/L na água de abastecimento público, e foi reduzido para 80 g/L no ano de 1998 (TOMINAGA E MIDIO, 1999). No Brasil, concentração máxima permitida de TTHM é de 100 g/L, conforme preconiza a Portaria GM 518 de 25 de março de 2004 (BRASIL, 2004).

A Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA), classificou o potencial carcinogênico de uma substância química conforme as evidências de desenvolvimento de câncer em humanos e em animais sob condições de laboratório, conforme citado na tabela 3.6.

Na tabela 3.7 tem se listados alguns compostos químicos classificados de acordo com o seu potencial carcinogênico.

Tabela 3.6 Classificação das substâncias segundo seu potencial carcinogênico

Classificação	Descrição
Grupo A: Cancerígeno aos humanos	Evidências suficientes em estudos epidemiológicos mostram associação entre exposição e o câncer
Grupo B: Provável cancerígeno aos humanos	Evidências limitadas suficientes em estudos epidemiológicos (B1) e/ou estudos em animais (B2)
Grupo C: Possível cancerígeno aos humanos	Evidências limitadas de estudos em animais e dados inadequados ou inexistentes para humanos
Grupo D: Não classificado	Evidências inadequadas ou inexistentes em estudos com animais e humanos
Grupo E: Sem evidências de ser cancerígeno aos humanos	Sem evidências de ser cancerígeno em pelo menos dois testes adequados em animais em diferentes espécies ou em estudos adequados epidemiológicos e em animais

Fonte: Adaptado de EPA, 1999.

Tabela 3.7 Classificação dos principais SPDS no que se refere ao potencial carcinogênico

Contaminante	Potencial Carcinogênico	Contaminante	Potencial Carcinogênico
Clorofórmio	B2	Ácido Dicloroacético	B2
Bromodiclorometano	B2	Ácido Tricloroacético	C
Dibromoclorometano	C	Dibromoacetoneitrila	C
Bromofórmio	B2	Formaldeído	B1

Fonte: Adaptado de EPA, 1999.

De acordo com Raczyk-Stanislawiak et al. (2004), a preocupação quanto a formação de aldeídos através da oxidação da matéria orgânica natural deve-se ao fato de que os mesmos são biodegradáveis e na ausência de residuais na água, possibilita o crescimento de bactérias no sistema de distribuição de água.

Artigos publicados pelo IPCS (International Programme on Chemical Safety), comentam sobre estudos que associam o desenvolvimento de câncer nasal em

humanos pela inalação de formaldeído. Outros estudos desenvolvidos em ratos de laboratório indicaram que a ingestão de águas com formaldeído resultou no desenvolvimento de tumores gastrointestinais e leucemias, e a exposição à inalação de acetaldeído resultou no desenvolvimento de câncer no trato respiratório.

3.4 Tratamento convencional de água

O tratamento convencional da água pode ser entendido como uma seqüência de tratamentos secundários composto de coagulação, floculação, sedimentação e filtração seguidas pela desinfecção (RIBEIRO, 1998).

De acordo com Richter e Azevedo Netto, (1991), a coagulação é o processo onde os coagulantes são adicionados à água visando reduzir as forças que tendem a manter separadas as partículas coloidais em suspensão.

A coagulação depende fundamentalmente das características das águas, conferidas através da presença de impurezas. Através da medição de parâmetros tais como valores de pH, alcalinidade, cor, turbidez, temperatura, mobilidade eletroforética, força iônica, sólidos totais dissolvidos, distribuição de tamanhos das partículas em estado coloidal e em suspensão, pode-se ter uma sensibilidade ou conhecimento dos prováveis mecanismos que possam ocorrer durante o processo (DI BERNARDO, 1993).

Edwards e Amirtharajah (1985) comentam que a coagulação pode ser realizada eficientemente através da adsorção e da varredura. No primeiro, a adsorção das espécies hidrolisadas solúveis causa a desestabilização das partículas coloidais e no segundo, ocorre o aprisionamento destas nos hidróxidos precipitados.

Segundo Di Bernardo et al. (2002) e Di Bernardo (1993), a coagulação é o resultado da ação de quatro mecanismos distintos: compressão da camada difusa, adsorção/neutralização de cargas, varredura e adsorção-formação de pontes. Existem algumas espécies químicas capazes de serem adsorvidas na superfície das partículas

coloidais e, se estas possuírem carga contrária à da superfície dos colóides, poderá haver uma desestabilização dos mesmos. Tal mecanismo é muito importante quando o tratamento é realizado por meio das tecnologias de filtração direta, pois não há a necessidade da produção de flocos para posterior sedimentação e sim de partículas desestabilizadas, que serão removidas no meio filtrante.

Em função, principalmente, da dosagem de coagulante, do valor do pH da mistura e da concentração de alguns tipos de íons na água, poderá ocorrer a formação de precipitados. As partículas coloidais presentes comportam-se como núcleos de condensação para esses precipitados, que, desta forma, são removidas por sedimentação. Na coagulação com sais de alumínio e ferro, podem ser formadas, entre outras, as seguintes espécies de precipitados gelatinosos: $\text{Al}(\text{OH})_3$ (p) e $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (p). (DI BERNARDO, 1993).

Sais de alumínio e ferro são freqüentemente utilizados como coagulantes no tratamento físico-químico de água e esgotos (BUDD et al., 2004; REBHUN e LURIE, 1993; EDZWALD, 1993). São efetivos na desestabilização de uma grande quantidade de partículas que conferem impurezas na água, incluindo as de origem coloidal e substâncias orgânicas dissolvidas (DUAN e GREGORY, 2003).

Nas ETA, a aplicação do coagulante ocorre na unidade de mistura rápida. Di Bernardo (1993) recomenda, como parâmetros de projeto para essa unidade, que o tempo de contato deve ser menor ou igual a 60 s e que o gradiente de velocidade (G) deve estar entre 500 e 1200 s^{-1} . Letterman et al (1973) “apud” Santos. (2005) recomendam valores de G variando de 1000 s^{-1} , para um tempo de contato de 20 s, a 700 s^{-1} , para tempo de contato superior a 40 s.

A floculação é um processo físico que visa promover encontros entre as partículas desestabilizadas na coagulação, e assim, formar os flocos, que deverão sedimentar ou ser removidos por filtração. Este processo ocorre em agitação relativamente lenta. Com o aumento do tamanho dos flocos, as forças de cisalhamento

podem causar a sua ruptura, sendo, portanto, uma mistura com menor grau de agitação se comparada àquela utilizada na coagulação (DI BERNARDO, 1993).

Os valores de G na floculação dependem do tipo de coagulante usado. Benefield et al. (1982) “apud” Santos (2005) sugerem gradientes de velocidade entre 25 e 100 s^{-1} , quando são utilizados sais de alumínio na coagulação. Para uma floculação mais eficiente, é recomendável que o gradiente de velocidade seja maior em um primeiro estágio e diminua gradualmente durante o processo em diferentes câmaras.

A sedimentação, também conhecida como clarificação, é definida, por Di Bernardo (2005), com um processo físico no qual as partículas suspensas sedimentam em um meio líquido de menor massa específica, propiciando a separação dos meios líquido e sólido. Em processo convencional de tratamento de água, a coagulação química é fundamental para acelerar e otimizar o processo de sedimentação, ocasionando uma redução do material suspenso e dissolvido antes da filtração.

A velocidade de sedimentação dos flocos depende, principalmente, das características da água bruta, da coagulação e do tipo de floculação empregada no processo (DI BERNARDO, 2005). Segundo esse autor, a melhor maneira de se prever o comportamento das partículas na sedimentação é através de ensaios de laboratório, sejam eles em jarros, do tipo “JAR-TEST”, ou em colunas de sedimentação.

A filtração consiste no processo final de remoção de partículas presentes nas águas destinadas para o abastecimento. Num processo convencional de tratamento utiliza-se a filtração rápida descendente. O meio filtrante pode ser constituído de areia, grãos de antracito ou outro material granular (DI BERNARDO, 2005).

3.5 Carvão ativado em pó (CAP)

Diversas pesquisas têm destacado o uso do carvão ativado na adsorção de compostos orgânicos em amostras de água. Sua aplicabilidade vem ao encontro das

necessidades cada vez mais constantes de promover o tratamento adequado às águas de abastecimento e residuárias (MARMO, 2005).

Jankowska et al., (1991) definem o carvão ativado como um elemento oriundo de material carbônico, com uma estrutura porosa e desenvolvida que lhe confere grande área específica e a habilidade de adsorver substâncias de origens orgânica e inorgânica, tanto na fase gasosa, quanto na fase líquida.

Segundo Otowa (1997), o processo de ativação do carvão é realizado através de dois estágios de tratamento a temperaturas consideradas relativamente elevadas. O primeiro é geralmente efetuado a temperaturas de 400 °C com a função de promover uma desidratação do material. O segundo estágio ocorre com valores de temperaturas que podem variar no intervalo de 500 a 900 °C, e irão garantir as aberturas nos poros do carvão, devido à completa queima das paredes adjacentes do material carbônico.

O carvão ativado é classificado de acordo com o tamanho e a forma da partícula que ele constitui. Podendo ser classificado em carvão ativado em pó (CAP) e carvão ativado granular (CAG). O CAP apresenta uma granulometria fina, menor que 100 µm, com um tamanho médio de 15 a 25 µm, portanto apresentam grande superfície externa. Já o CAG apresenta um tamanho de partícula relativamente grande em relação ao CAP. Conseqüentemente, apresenta menor superfície externa (BANSAL,et al., 1988).

Segundo Jankowska et al. (1991), as propriedades de adsorção do carvão ativado podem ser estimadas pela determinação das isotermas de adsorção da fase líquida, onde se verifica a adsorção, em meio aquoso, de apenas uma substância de molécula grande, como o azul de metileno, fenol e o iodo. As isotermas de Langmuir e as isotermas de Freundlich são modelos matemáticos empíricos que descrevem a obtenção das isotermas de adsorção (BENEFIELD et al, 1982).

Jankowska et al. (1991) comentam que o teste de adsorção de azul de metileno é um indicador da capacidade do carvão em adsorver moléculas com dimensões lineares superiores a 1,5 nm. Os testes de adsorção de fenol, segundo Salame et al. (2003), procuram qualificar o carvão quanto às suas propriedades químicas e

porosidade. O índice de adsorção de iodo procura mensurar a área superficial específica do carvão, sendo definido como o número de miligramas de iodo adsorvido por grama de carvão ativado, em solução aquosa (ABE et al., 2001).

3.6 Detecção de subprodutos por cromatografia gasosa

A determinação dos subprodutos da desinfecção tem se tornado extremamente importante para as concessionárias de tratamento e distribuição de água potável. Tal fato deve-se, principalmente, aos resultados recentes das pesquisas envolvendo os processos de formação e remoção de tais substâncias, indesejáveis para o abastecimento público, assim como novas descobertas a respeito do alto potencial carcinogênico destes compostos (MARMO, 2005).

A metodologia clássica para a detecção de tais compostos em amostras aquosas aponta para a determinação por cromatografia gasosa, sendo esta reconhecida mundialmente e recomendada pelos principais organismos de padronização de ensaios para tratamento de água tais como o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater e a Environmental Protection Agency (EPA). Tecnologias alternativas, no que se refere à praticidade e custos econômicos, têm sido pesquisadas e, embora ainda não homologadas, tornam-se alternativas comercialmente disponíveis (MARMO, 2005).

A cromatografia pode ser definida como um método físico de separação no qual os componentes a serem separados são distribuídos entre duas fases, uma das quais é estacionária e de grande área, e a outra, um fluido que percola através da primeira (CIOLA, 1973). Em relação à fase móvel empregada, cromatografia gasosa pode ser definida como líquida ou gasosa. A líquida emprega como fase móvel um fluido líquido e a gasosa um gás quimicamente inerte em relação à fase estacionária e em relação aos constituintes da amostra analisada.

De acordo com Degani et al. (1998), cromatografia gasosa é uma das técnicas analíticas mais utilizadas, pois possui alto poder de resolução e possibilita a detecção em escala de nano a pico gramas (10^{-9} a 10^{-12} g).

As principais interferências ao método, durante as análises, podem ser identificadas como materiais voláteis no laboratório e impurezas no gás inerte de purga ou no adsorvente. Análises de laboratório em reagentes comumente chamados de brancos produzem informações sobre a presença de contaminantes (MARMO, 2005).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Considerações Iniciais

A pesquisa foi realizada nas áreas do Laboratório de Protótipos Aplicados ao Tratamento de Águas e Efluentes (LABPRO) pertencente à Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da UNICAMP e do Laboratório de Processos Biológicos (LPB) pertencente ao Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos/USP.

No LABPRO foram realizados os ensaios de caracterização da água bruta, de oxidação e de simulação, em condições de bancada, de tratamento convencional de água. No LPB, foram realizadas as análises dos trihalometanos (THM) e dos aldeídos por cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons (CG/ECD), e as análises dos ácidos orgânicos por cromatografia gasosa com detector FID.

4.2 Material

4.2.1 Equipamentos

Os equipamentos que foram utilizados no desenvolvimento deste trabalho, bem como suas marcas, modelos e aplicações estão indicados na tabela 4.1.

Tabela 4.1 Equipamentos utilizados nas diversas etapas da pesquisa

Equipamento	Aplicação
Agitador magnético Fisatom, modelo 752A	Determinação do parâmetro: alcalinidade
Agitador Vórtex IKA, modelo MS1	Preparo das amostras para cromatografia
Balança semi-analítica, Tecnal, modelo B-TEC-500	Quantificação de reagentes
Colorímetro Hach modelo DR890	Determinação do parâmetro: cor aparente
Condutivímetro, Hach, modelo Sension5	Determinação do parâmetro: condutividade
Cronômetro manual digital	Controle do tempo nas reações de oxidação e nos ensaios de “jar-test”
Deionizador, Permution, modelo DE1800	Obtenção de água deionizada para preparo de soluções
Destilador, Nova Técnica, modelo 425	Obtenção de água destilada para preparo de soluções e lavagem de vidrarias
Espectrofotômetro Hach, modelo DR2500	Determinação dos parâmetros: dureza, cloro total, cloro livre, manganês total, ferro total e brometo total Preparo de soluções de dióxido de cloro e hipoclorito
Estufa de secagem e esterilização Fanem, modelo 306/4	Preparação de reagentes
pHmêtro digital de bancada, BEL, modelo W3B, com sensor de temperatura acoplado em inox (faixa de temperatura de 0 a 100°C)	Determinação dos parâmetros: pH, temperatura e alcalinidade
Turbidímetro Hach modelo 2100 D	Determinação do parâmetro: turbidez

As reações de oxidação da água bruta com o dióxido de cloro e o cloro livre foram realizadas em balões volumétricos de 500 mL, denominados reatores de oxidação.

Para a detecção dos aldeídos e dos THM por cromatografia gasosa utilizou-se cromatógrafo a gás equipado com detector de captura de elétrons (ECD) com as seguintes características:

- cromatógrafo a gás marca HP 5890, com coluna HP-5. A coluna possui comprimento de 30,0 m, diâmetro nominal de 0,32 mm e a espessura nominal do filme é de ,25 μm . A temperatura do injetor é 280°C, do forno é de 50°C (1'), 20°C (1'), 5°C/min e do detector de 300°C. A pressão na cabeça da coluna: 5 psi. O volume injetado é de 1,0 μL .

Para detecção dos ácidos orgânicos por cromatografia gasosa utilizou-se cromatógrafo a gás equipado com detector FID com as seguintes características:

- cromatógrafo a gás marca Varian 3800, com coluna HP-INNOWAX. A coluna possui comprimento de 30,0 m, diâmetro nominal de 0,32 mm e a espessura nominal do filme é de ,25 μm . A temperatura do injetor é 250°C, do forno é de 100°C (3'), 150°C (3'), 5°C/min e do detector de 300°C. O volume injetado é de 1,0 μL .

Para os ensaios de coagulação-floculação e adsorção em CAP foi utilizado o equipamento de “jar-test”, modelo 218-LDB, fabricado pela Ética Equipamentos Científicos S/A. O aparelho possui um sistema que permite a utilização de até seis reatores, simultaneamente, com ajustes de rotação de 0 a 500 rpm e conseqüentemente, gradientes de velocidade da ordem de 0 a 800 s^{-1} .

Os reatores em acrílico que integram o conjunto têm, individualmente, volume útil de 2 litros. Os mesmos possuem seção quadrada, em planta, medindo 11,5 cm de lado, altura total de 21 cm e parede com espessura de 5 mm. O agitador é constituído de um eixo vertical de 5 mm de diâmetro e rotor tipo turbina, confeccionado com paleta de aço inox, medindo 7,0 cm x 2,5 cm. Um acessório do aparelho, que possibilita a

coleta simultânea de água decantada dos seis reatores, consiste de um suporte capaz de acomodar doze frascos, sendo seis para descarte de água das mangueiras e outros seis, para coleta de amostras (MARMO, 2005).

Na figura 4.1 são mostrados alguns dos principais equipamentos utilizados na pesquisa.



Figura 4.1 Colorímetro e condutivímetro (a); pHmêtro de bancada e turbidímetro; espectrofotômetro DR 2500 da Hach (c) e equipamento “jar-test” (d)

4.2.2 Reagentes e materiais de laboratório

Os reagentes que foram utilizados no desenvolvimento deste trabalho, bem como suas marcas e aplicações estão indicados nas tabelas 4.2 a 4.5.

Tabela 4.2 Reagentes químicos utilizados nos ensaios de monitoramento da água bruta

Descrição	Marca	Aplicação
Ácido sulfúrico 95-98% PA	Ecibra	Parâmetro: alcalinidade
Carbonato de sódio anidro PA	Ecibra	
Tiosulfato de sódio PA	Ecibra	
Hardness Reagent set	Hach – 23199-00	Parâmetro: dureza
DPD Total Chlorine Reagent Powder Pillows	Hach – 21056-69	Parâmetro: cloro residual
High Range Manganese Reagent Set	Hach – 24300-00	Parâmetro: manganês total
Ferro Ver Iron Reagent Powder Pillows	Hach – 21057-69	Parâmetro: ferro total
DPD Total Chlorine Reagent Powder Pillows	Hach – 21056-69	Parâmetro: brometos

Tabela 4.3 Reagentes químicos utilizados nas reações de oxidação

Descrição	Marca	Aplicação
Ácido húmico PA	Fluka	Precusores de SPDS
Brometo de potássio PA	Synth	
Hipoclorito de sódio PA	Vetec	Preparo das soluções de hipoclorito
DPD Free Chlorine Reagent Powder Pillows	Hach – 21055-69	
Dióxido de cloro Chlorine dioxide DPD/Glycine Reagent Set	Eka Chemicals Hach – 27709-00	Preparo das soluções de dióxido de cloro

Tabela 4.4 Reagentes químicos utilizados nas análises cromatográficas

Descrição	Marca	Aplicação
Ácido sulfúrico 95-97% PA	Ecibra	Determinação de aldeídos
Decafluorbifenil	Aldrich	
Hexano grau HPLC	Sial	
Penta Flúor Benzil Hidroxil Amina	Aldrich	
Cloridrato (PFBOA.HCl)	Synth	
Sulfato de sódio anidro	Ecibra	
Tiossulfato de sódio PA		
Brometo de Pentafluortolueno	Aldrich	Determinação de THM
Fosfato de Potássio Monobásico	Sial	
Fosfato de Sódio Bibásico	Sial	
N-pentano grau HPLC	Aldrich	
Sulfato de Sódio Anidro	Synth	
Ácido Crotônico	Adrich	Determinação de ácidos orgânicos
Ácido Sulfúrico 95-97% PA	Ecibra	
Cloreto de Sódio	Ecibra	
Éter Etílico	Ecibra	
Hidróxido de Sódio	Ecibra	

Tabela 4.5 Reagentes químicos utilizados nos ensaios de coagulação-floculação e adsorção em CAP

Descrição	Marca	Aplicação
Sulfato de Alumínio PA	Vetec	Coagulante
Hidróxido de Cálcio PA	Ecibra	Correção de pH
Hidróxido de Sódio PA	Ecibra	
Ácido Nítrico PA	Synth	
Carvão Ativado em Pó	Bahia Carbon	Ensaios de adsorção

O carvão ativado em pó (CAP) utilizado no trabalho, fornecido pela Bahia Carbon AgroIndustrial Ltda., segundo o fabricante, é de origem vegetal (100% casca de côco), produzido com processo de ativação física com vapor d'água e calor (960 °C), e é normalmente utilizado para purificação de efluentes municipais e industriais, orgânicos, tratamento de óleos essenciais, ciclamatos, glutamatos, álcoois, querosene, entre outros. Suas especificações são apresentadas na tabela 4.6.

Tabela 4.6 Especificações técnicas do carvão ativado da Bahia Carbon AgroIndustrial Ltda.

Característica	Valor
Marca	Bcarbon FM 125
Número de iodo	Mínimo 750 mg/g
Número de melaço	Mínimo 190
Adsorção de azul de metileno	Mínimo 12 g/100g
pH	7,0 a 9,0
Massa específica	0,40 a 0,65 ($\pm 0,05$) g/cm ³
Granulometria (retido na malha 325 mesh)	Máximo 8%
Ferro	Máximo 0,01%
Umidade ao embalar	Máximo 8%
Solubilidade	Insolúvel em água e solventes orgânicos

Os ensaios de filtração, realizados após os procedimentos de coagulação, floculação e sedimentação, utilizaram filtros de papel da marca Schleicher & Schuell, com as características descritas pelo fabricante:

- faixa branca - tipo 589-2;
- diâmetro nominal: 110 mm;
- tamanho dos poros: 4 a 12 μm ;
- filtração: média a rápida;
- tempo de filtração (Classificação Herzberg): 140 s;
- classificação: DIN 53 135: 2 b;
- espessura da folha: 0,19 mm; e,
- massa específica: 85 g/m².

4.3 Metodologia

4.3.1 Considerações gerais

A pesquisa foi desenvolvida em quatro etapas distintas, representadas pelos procedimentos de:

- monitoramento da água bruta;
- ensaios de oxidação;
- determinação dos SPDS por análises cromatográficas, e;
- ensaios de adsorção em carvão ativado em pó seguido de tratamento convencional simulado em bancada.

A figura 4.2 ilustra um fluxograma resumido da seqüência de ensaios. Os itens que seguem descrevem com melhores detalhes cada etapa.

Todas as soluções utilizadas na pesquisa foram preparadas com água deionizada, evitando-se quaisquer contaminações que pudessem alterar ou interferir nos resultados.

Os frascos utilizados para armazenamento e os balões volumétricos usados nas diluições foram previamente condicionados com água deionizada, e toda vidraria utilizada foi lavada com detergente Extran, da marca Merck, água da rede de abastecimento público e água destilada.

Evitou-se a produção de grandes volumes das soluções para que não houvesse envelhecimento das mesmas alterando suas características iniciais.

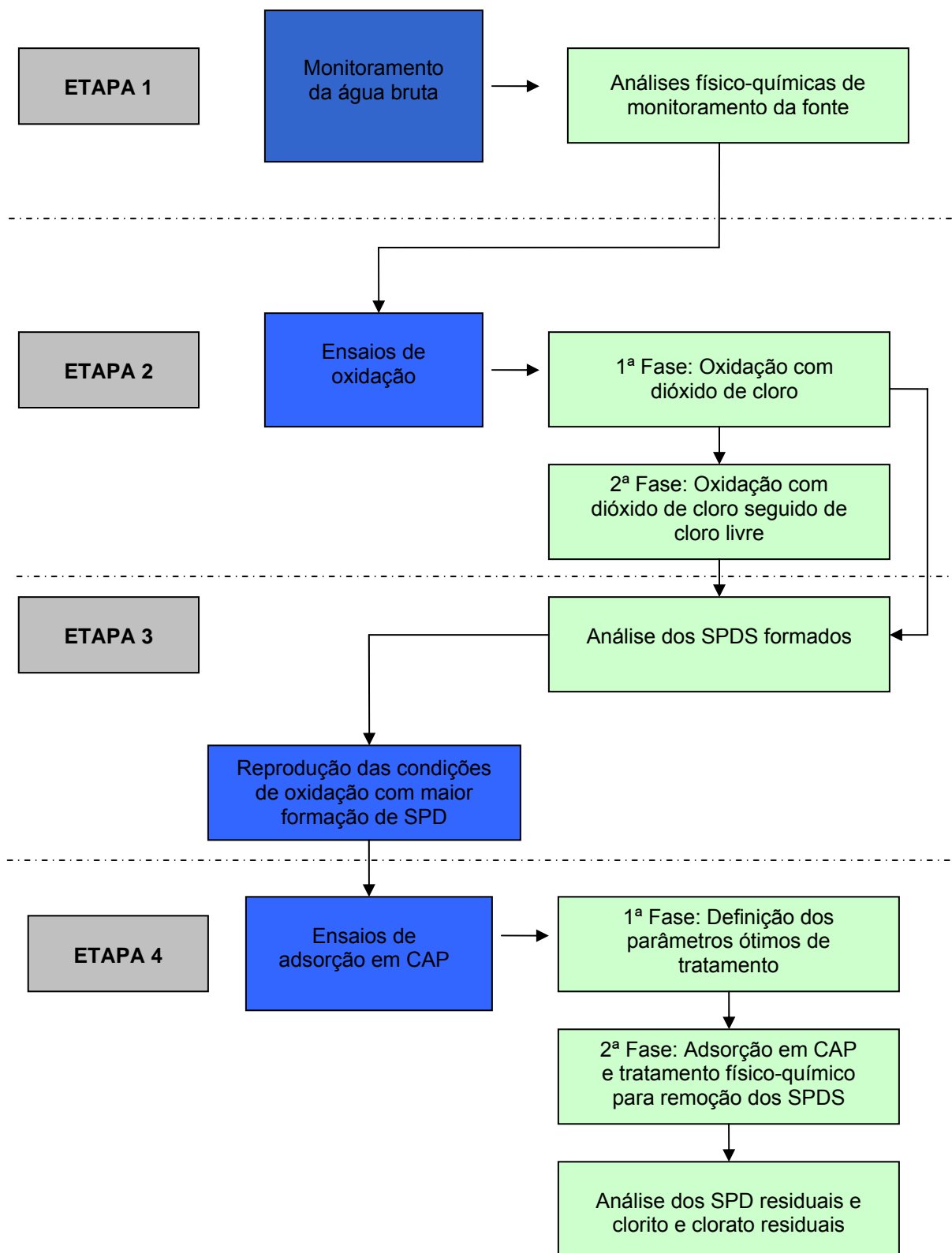


Figura 4.2 Fluxograma das etapas da pesquisa

4.3.2 Monitoramento da água bruta

Análises de monitoramento da água bruta foram considerados a primeira etapa da pesquisa. Nesta etapa, foi escolhido o poço fornecedor de água bruta e realizados análises físico-químicas de monitoramento da fonte escolhida.

4.3.2.1 Escolha do poço fornecedor

A escolha por se utilizar poço artesiano como fonte de água bruta para a pesquisa se deu por razões logísticas e práticas, uma vez que foi necessário um grande volume de água para a realização dos ensaios, inviabilizando a utilização de água deionizada ou destilada.

A água bruta que foi utilizada na pesquisa teve como origem o poço artesiano localizado nas dependências do Ginásio Multidisciplinar da Unicamp, que juntamente com outros mananciais subterrâneos e a rede de distribuição da Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento S/A – SANASA abastece o campus da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

Tal escolha levou em consideração os resultados de ensaios de caracterização conduzidos por Marmo (2005) e Santos (2005), em amostras de outras duas fontes existentes na UNICAMP: poço próximo ao Instituto de Biologia (IB) e outro nas imediações do Instituto de Matemática, Estatística e Computação Científica (IMEEC).

Em função dos resultados obtidos, estes autores optaram por adotar como fonte fornecedora de água para suas pesquisas o poço localizado próximo ao Ginásio Multidisciplinar, uma vez que as águas dele proveniente apresentaram características mais constantes ao longo do período estudado.

Deve ser destacado que o poço próximo ao Instituto de Biologia não poderia ser utilizado, já que neste a bomba dosadora de cloro localiza-se antes do registro para coleta de água. Tal fato foi confirmado pela presença de cloro nas análises realizadas por Marmo (2005) e Santos (2005), o que inviabilizaria o estudo proposto neste projeto, em virtude do mesmo utilizar soluções de hipoclorito de sódio para as reações de oxidação de ácidos húmicos.

O poço artesiano do Ginásio Multidisciplinar apresenta as seguintes características:

- Profundidade: 200 m;
- Vazão máxima: 11,3 m³/h;
- Diâmetro: 6 polegadas;
- Revestimento: tubo de aço preto;
- Nível estático: 21 m;
- Nível dinâmico: 120 m;
- Tipo de bomba: submersa EBNARA BHS 412-14, 10 hp;
- Profundidade da bomba: 150 m.

4.3.2.2 Análises físico-químicas de monitoramento da fonte escolhida

Análises de monitoramento da água da fonte escolhida foram realizadas continuamente ao longo da pesquisa, quanto aos seguintes parâmetros: pH, temperatura, condutividade, cor aparente, turbidez, alcalinidade, dureza, cloro residual, manganês total, ferro total, e brometos. Os dados determinados nos mesmos indicaram o comportamento e as variações na qualidade da água ao longo do período do trabalho.

As determinações dos parâmetros envolvidos, para cada amostra, foram efetuadas de acordo com os métodos indicados na tabela 4.7.

Tabela 4.7 Parâmetros e métodos de determinação que foram utilizados no monitoramento da água bruta

Parâmetro	Método
pH	SM 4500 H ⁺ B – Electrometric Method
Temperatura	SM 2550 B – Laboratory and Field
Condutividade	SM 2510 B – Laboratory Method
Cor aparente	SM 2120 C – Spectrophotometric Method
Turbidez	SM 2130 B – Nephelometric Method
Alcalinidade	SM 2320 B – Titration Method
Dureza	Hach Method 8030 – Calcium and Magnesium; Camagite Colorimetric Method
Cloro residual	Hach Method 8167 – DPD Method
Manganês Total	Hach Method 8034 – Periodate Oxidation Method
Ferro Total	Hach Method 8008 – FerroVer Method
Brometos	Hach Method 8016 – DPD Method

4.3.3 Ensaios de oxidação

4.3.3.1 Considerações gerais

Os ensaios de oxidação foram considerados a segunda etapa da pesquisa. Seu principal objetivo foi avaliar a formação de SPDS (trialometanos, aldeídos e ácidos orgânicos), sob diferentes dosagens de ácidos húmicos, íons brometo e oxidantes (dióxido de cloro e cloro).

Em uma primeira fase, foi pesquisada a formação de SPDS em soluções contendo ácidos húmicos, com e sem íons brometo, quando submetidas a oxidações com dióxido de cloro. Na segunda fase, foi estudado o efeito da oxidação com dióxido de cloro seguido de aplicação de cloro livre.

Os balões de 500 mL, denominados reatores de oxidação, foram mantidos sem agitação, à temperatura ambiente em local abrigado de luz. Os tempos de contato para as oxidações foram de 1 hora, 12 horas e 24 horas, após os quais foram coletadas amostras para análises cromatográficas. Os tempos de coleta de amostras foram baseados nos valores comumente encontrados nos sistemas de tratamento de água. A coleta de amostras após 1 hora procurou representar a matéria orgânica que foi oxidada na pré-oxidação e se encontra aproximadamente na etapa de decantação de uma Estação de Tratamento de Água (ETA) do tipo convencional. Em 12 horas, a água oxidada estaria nos tanques de contato dos reservatórios e em 24 horas estar-se-ia simulando a formação de SPDS nas redes de distribuição de água.

As concentrações de oxidantes, bem como de ácidos húmicos e íons brometo que foram utilizadas na pesquisa tiveram como referência os dados das pesquisas realizadas por Marmo (2005) e Santos (2005).

4.3.3.2 Preparo das soluções estoque

4.3.3.2.1 Ácidos húmicos

Para o preparo das soluções de ácidos húmicos foi utilizado o ácido húmico comercial PA, da marca Fluka. Foram pesados 400 mg do mesmo e dissolvidos, com água deionizada, em um balão volumétrico de 100 mL. A concentração de ácidos húmicos nesta primeira solução foi de 4.000 mg/L. Em seguida diluiu-se, com água deionizada, 12,50 mL da primeira solução em um balão de 100 mL, obtendo-se uma solução com concentração final de ácidos húmicos de 50 mg/L, denominada solução estoque. A partir desta solução estoque foram transferidos volumes que garantissem concentrações de 2,5; 5,0 e 10 mg/L nos reatores de oxidação (balões volumétricos de 500 mL).

4.3.3.2.2 Brometo de potássio

Para o preparo das soluções de íons brometo foi utilizado o sal brometo de potássio (KBr) PA, da marca Synth. Foram pesados 1.861,70 mg deste sal e dissolvidos, com água deionizada, em um balão volumétrico de 250 mL.

Anteriormente à pesagem, o sal de brometo de potássio foi mantido em estufa a 103 °C por 3 horas para eliminar a umidade que pudesse interferir na massa a ser avaliada.

O brometo de potássio em soluções aquosas se dissocia completamente dando origem aos íons Br⁻ no meio, conforme a reação indicada na equação (13):



A concentração de íons brometo nesta primeira solução foi de 5.000 mg/L. Em seguida diluiu-se, com água deionizada, 5 mL desta primeira solução em um balão de 1000 mL, obtendo-se uma solução com concentração final íons brometo de 25 mg/L, denominada solução estoque. A partir desta solução estoque foram transferidos volumes que garantissem concentrações de 0,5; 1,0 e 3,0 mg/L nos reatores de oxidação.

4.3.3.2.3 Dióxido de cloro

O dióxido de cloro utilizado na pesquisa foi fornecido pela Eka Chemicals do Brasil S/A. As soluções de dióxido de cloro fornecidas foram armazenadas, por até três semanas, em recipientes plásticos opacos, mantidos refrigerados, e tinham em média concentrações de 450 mg/L.

Para o preparo da solução de dióxido de cloro utilizada na pesquisa, primeiramente foi determinada a concentração de dióxido de cloro na solução fornecida pela Eka Chemicals, denominada solução concentrada, utilizando-se o método Direct Reading Method da Hach (Method 8138). Este método não é padronizado, e fornecia, portanto, valor aproximado de concentração de dióxido de cloro.

Obtido este primeiro valor de concentração, foi preparada uma solução com concentração conhecida denominada diluída, diluindo-se 1 mL da solução concentrada em balão de 100 mL. Em seguida, a concentração da solução diluída foi verificada utilizando-se o método DPD Method da Hach (Method 10126), método este padronizado.

Com o valor “real” de concentração da solução diluída, foi calculada a concentração “real” da solução concentrada, e a partir desta solução, foram transferidos volumes que garantissem concentrações de 2,5; 5,0 e 10 mg/L nos reatores de oxidação. As soluções de dióxido de cloro foram preparadas diariamente, para serem utilizadas em cada ensaio de oxidação, devido à alta volatilidade do dióxido de cloro.

4.3.3.2.4 Hipoclorito de sódio

Para o preparo das soluções de hipoclorito foi utilizado o hipoclorito de sódio PA – 4 a 6%, da marca Vetec, com concentração média estimada em 55.000 mg/L.

Diluiu-se, com água deionizada, 30 mL da solução de hipoclorito em um balão de 1000 mL, obtendo-se uma solução com concentração média de 1650 mg/L, denominada solução estoque. Em seguida, diluiu-se 1 mL da solução estoque, com água deionizada, em um balão de 1000 mL, obtendo-se uma solução com concentração estimada de 1,65 mg/L, denominada solução 1. A concentração da solução 1, foi então verificada utilizando-se o método DPD Method da Hach (Method 8021).

Com o valor de concentração da solução 1 verificada, recalculou-se a concentração da solução estoque e foram transferidos da mesma volumes que garantissem concentrações de 2,5; 7,5 e 10,0 mg/L nos reatores de oxidação. As soluções foram preparadas diariamente, a cada oxidação.

4.3.3.3 Primeira fase: oxidação com dióxido de cloro

Nas reações de oxidação para verificação da formação de SPDS durante a primeira fase, foram variadas as concentrações de ácidos húmicos, íons brometo, e as concentrações de dióxido de cloro, conforme indicado na tabela 4.8.

4.3.3.4 Segunda fase: oxidação com dióxido de cloro seguido de cloro livre

Na tabela 4.9 tem-se indicadas as dosagens utilizadas para oxidação com dióxido de cloro seguido de cloro livre. Nesta fase, o dióxido de cloro foi adicionado à amostra anteriormente ao cloro, para dois diferentes tempos de contato entre os oxidantes: 30 e 60 minutos.

Tabela 4.8 Dosagens utilizadas para oxidação com dióxido de cloro

Reator	Objetivo	Dosagens (mg/L)		
		Ácidos Húmicos	Íons Brometo	Dióxido de Cloro
1	Verificar a influência da concentração de dióxido de cloro na formação de SPDS	2,50	-	2,50
2				5,00
3				10,00
1	Verificar a influência da concentração de ácidos húmicos na formação de SPDS	2,50	-	2,50
4		5,00		
5		10,00		
6	Verificar a influência da concentração de íons brometo na formação de SPDS	2,50	0,50	2,50
7			1,00	
8			3,00	

Tabela 4.9 Dosagens utilizadas para oxidação com dióxido de cloro seguido de cloro livre

Reator	Tempo de contato	Dosagens (mg/L)			
		Ácidos Húmicos	Íons Brometo	Dióxido de Cloro	Cloro
9	30 min	2,50	-	2,50	5,00
10					7,50
11					10,00
12	60 min	2,50	0,50	2,50	10,00
13			1,00		
14			3,00		

4.3.4 Determinação dos SPDS por análises cromatográficas

4.3.4.1 Considerações gerais

As análises dos SPDS (trialometanos, aldeídos e ácidos orgânicos) formados durante as reações de oxidação foram consideradas a terceira etapa da pesquisa e foram realizadas utilizando a técnica de cromatografia gasosa, de acordo com as metodologias descritas nos itens que seguem.

4.3.4.2 Preparo das soluções estoque

4.3.4.2.1 Solução 0,10M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Para o preparo da solução 0,10M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ foi utilizado o tiosulfato de sódio PA, da marca Ecibra, com massa molar de 248,19 g. Foram pesados 12,41 g do mesmo e dissolvidos, com água deionizada, em um balão volumétrico de 500 mL.

4.3.4.2.2 Solução de penta flúor benzil hidroxil amina cloridato (PFBOA.HCl) – 1mg/mL

Para o preparo da solução PFBOA.HCl – 1mg/mL foi utilizado o penta flúor benzil hidroxil amina cloridrato, da marca Aldrich. Foram pesados 500 mg do mesmo e dissolvidos, com água deionizada, em um balão volumétrico de 500 mL.

4.3.4.2.3 Solução de 18N H₂SO₄

Para o preparo da solução 18N H₂SO₄ foi utilizado o ácido sulfúrico 95-98% PA, da marca Ecibra. Foram transferidos 125,00 mL do mesmo e diluídos, com água deionizada, em um balão volumétrico de 250 mL.

4.3.4.2.4 Solução de n-hexano com decafluorbifenil – 0,20 µg/ L

Para o preparo da solução de n-hexano com padrão interno de decafluorbifenil – 0,2µg/L, foram utilizados o hexano grau HPLC, da marca Sial e o decafluorbifenil, da marca Aldrich. Foram pesados 100 mg do decafluorbifenil e dissolvidos, com n-hexano, em um balão volumétrico de 100 mL. A concentração de decafluorbifenil nesta primeira solução foi de 1 g/L. Em seguida dilui-se, com o n-hexano, 0,02 mL da primeira solução em um balão de 1000 mL.

4.3.4.2.5 Solução de 0,10N H₂SO₄

Para o preparo da solução 0,1N H₂SO₄ foi utilizado o ácido sulfúrico 95-98% PA, da marca Ecibra. Foram transferidos 1,40 mL do mesmo e diluídos, com água deionizada, em um balão volumétrico de 500 mL.

4.3.4.2.6 Tampão fosfato (1% de Na₂HPO₄ e 99% KH₂PO₄)

Para o preparo de 500 g do tampão fosfato (1% de Na₂HPO₄ e 99% KH₂PO₄) foram utilizados o fosfato de sódio bibásico anidro PA, da marca Synth e o fosfato de

potássio monobásico PA, da marca Synth. Foram pesados 5 g fosfato de sódio bibásico e 4,95 g do fosfato de potássio monobásico e armazenados em recipiente plástico.

4.3.4.2.7 Solução de brometo de pentafluortolueno – 100 mg/L

Para o preparo da solução de brometo de pentafluortolueno – 100 mg/L foi utilizado o brometo de pentafluortolueno, da marca Aldrich. Foram pesados 50 mg do mesmo e diluídos, com metanol, em um balão volumétrico de 50 mL. A concentração de brometo de pentafluortolueno nesta primeira solução foi de 1 mg/mL. Em seguida diluiu-se, com metanol, 0,5 mL da primeira solução em um balão de 50 mL.

4.3.4.2.8 Solução 1M de H₂SO₄

Para o preparo da solução 1M H₂SO₄ foi utilizado o ácido sulfúrico 95-98% PA, da marca Ecibra. Foram transferidos 55 mL do mesmo e diluídos, com água deionizada, em um balão volumétrico de 1000 mL.

4.3.4.2.9 Solução de ácido crotônico – 700 mg/L

Para o preparo da solução de ácido crotônico – 700 mg/L foi utilizado o ácido crotônico, da marca Aldrich. Foram pesados 700 mg do mesmo e diluídos, com água deionizada, em um balão volumétrico de 1000 mL.

4.3.4.3 Determinação de aldeídos

A determinação dos aldeídos formados durante as reações de oxidação foram realizadas utilizando-se a metodologia proposta por Glaze et al. (1989).

Foram coletados 5 mL de amostras em tubos de DQO (16x100mm) e a estes tubos foram adicionados 0,10 mL (2 gotas) da solução de 0,10M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ e 0,50 mL (10 gotas) da solução de PFBOA.HCl. Estas soluções foram mantidas reservadas a temperatura ambiente por 2 horas. Em seguida, foram adicionadas às mesmas 0,05 mL (1 gota) da solução 18N H_2SO_4 e 1 mL (20 gotas) da solução de n-hexano com padrão interno de decafluorbifenil. Os tubos foram mantidos sob agitação vórtex por 30s e então o extrato de n-hexano de cada tubo foi transferido para outro, individualmente, utilizando-se pipetas Pasteur. A estes tubos com o extrato de n-hexano foram então adicionados 5 mL da solução 0,1N H_2SO_4 e novamente, os tubos foram mantidos sob agitação vórtex por 30 s e os extratos de n-hexano transferidos para outros tubos individualmente, aos quais foram adicionados 50 mg de sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4), para eliminar qualquer traço de água que possa ter sido transferido junto.

As amostras coletadas e derivatizadas foram mantidas no freezer, por até 3 dias antes de serem enviadas para análises. Estas por sua vez foram feitas injetando-se 1 μL de amostra no cromatógrafo com detector de captura de elétrons (CG/ECD) – HP 5980.

4.3.4.4 Determinação de trialometanos

A determinação dos trialometanos formados durante as reações de oxidação foram realizadas utilizando-se a metodologia proposta por Paim et al. (2006).

Foram coletados 60 mL de amostra em frascos de 60 mL, previamente calibrados com pérolas de vidro. Foram adicionados aos mesmos 1 g de tampão fosfato

(1% de Na_2HPO_4 e 99% KH_2PO_4) para preservar as amostras. Em seguida, alíquotas de 10 mL de amostras foram retiradas de cada frasco, deixando-se 10 mL de “headspace” (espaço vazio). Foram adicionados então 100 μL da solução de brometo de pentafluortolueno, 10 g de sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) e 5 mL de n-pentano. Os frascos então foram fechados com tampa de butila e lacrados com lacre de alumínio e agitados por 2 minutos com agitador vórtex.

As amostras coletadas foram mantidas sob refrigeração em geladeira por até 3 dias antes de serem enviadas para análises. Estas f foram feitas injetando-se 1 μL de amostra no cromatógrafo com detector de captura de elétrons (CG/ECD) – HP 5980.

4.3.4.5 Determinação de ácidos orgânicos

A determinação dos ácidos orgânicos formados durante as reações de oxidação foram realizadas utilizando-se a metodologia proposta por Adorno et al. (a ser publicado).

Foram coletados 2 mL de amostras em tubos de DQO (16x100mm) e foram adicionados a estes tubos 1 g de cloreto de sódio (NaCl), 100 μL da solução 1M H_2SO_4 , verificando-se se as amostras ficaram acidificadas. Em seguida, foram adicionados aos tubos 100 μL da solução de ácido crotônico e 0,6 mL de éter etílico. Então, os frascos foram mantidos sob agitação Vórtex por 1 min, seguido de centrifugação por 1 min.

As amostras coletadas foram então mantidas no freezer até o momento das análises. As mesmas foram feitas injetando-se 1 μL de amostra no cromatógrafo com detector FID (CG/FID) – HP 6890.

4.3.5 Ensaio de adsorção em carvão ativado em pó (CAP), seguido de tratamento físico-químico da água

4.3.5.1 Considerações gerais

Os resultados das análises cromatográficas realizadas nas amostras oxidadas proporcionaram a escolha da amostra que apresentou maior concentração de cada SPDS (trialometanos, aldeídos e ácidos orgânicos), para a realização da etapa de ensaios de adsorção em carvão ativado em pó, seguido de simulação, em condições de laboratório, de processos de tratamento convencional de água, quarta etapa da pesquisa.

A simulação do tratamento convencional em condições de laboratório utilizando os ensaios de “jar-test” foi efetuada em duas fases: uma para a definição dos parâmetros ótimos de tratamento e outra para os ensaios de adsorção em CAP, descritos nos itens que seguem.

Para a realização dos ensaios desta etapa foram utilizados 500 L de água do poço, coletados em 3 datas diferentes. As análises para a determinação dos parâmetros físicos químicos, para monitoramento da água foram repetidos a cada nova coleta.

As coletas de água foram realizadas em bombonas de plástico com 50 L de capacidade, também utilizadas como reatores de oxidação, previamente lavadas e mantidas cheias por 2 horas com uma solução de ácido nítrico a 10%, sendo posteriormente enxaguadas abundantemente com água de torneira. Antes das coletas, as bombonas foram condicionadas diversas vezes com a água do poço a fim de eliminar qualquer resíduo de ácido que tenha permanecido aderido à superfície do plástico.

A foto da figura 4.3 ilustra a bombona de plástico utilizada para coleta de água do poço e como reator de oxidação nesta etapa.



Figura 4.3 Foto da bombona de 50L utilizada para coleta de água do poço e como reator de oxidação na etapa de ensaios de adsorção em CAP seguido de tratamento físico-químico

Os parâmetros adotados para os ensaios de “jar-test” foram os mesmos adotados por Marmo (2005), Santos (2005) e estão indicados na tabela 4.10.

Tabela 4.10 Parâmetros utilizados para os ensaios de “jar-test” da primeira e segunda fase

Fase do Tratamento	Gradiente de Velocidade (s^{-1})	Tempo de Contato
Mistura Rápida	585	15s
Floculação	80	10 min
	50	10 min
	20	10 min
Sedimentação ($v = 1\text{cm/min}$)	-	7 min

4.3.5.2 Preparo das soluções e suspensões estoques

4.3.5.2.1 Sulfato de alumínio

Para o preparo das soluções de sulfato de alumínio, foi utilizado o sulfato de alumínio PA, da marca Vetec. Foram pesados 5000 mg do mesmo e dissolvidos, com água deionizada, em um balão volumétrico de 500 mL.

Anteriormente à pesagem, o sulfato de alumínio foi mantido em estufa a 103 °C por 30 min para eliminar a umidade que pudesse interferir na massa a ser avaliada.

A concentração final de sulfato de alumínio nesta solução, denominada solução estoque foi de 10.000 mg/L. A partir desta solução estoque foram transferidos volumes que garantissem concentrações de 5,0; 15,0; 25,0; 40,0 e 60,0 mg/L nos jarros de 2 L do equipamento de “jar-test”.

4.3.5.2.2 Carvão ativado em pó (CAP)

Para o preparo da suspensão de carvão ativado em pó (CAP) foi utilizado o carvão Bcarbon 125 FM, da Bahia Carbon. Foram pesados 5000 mg do mesmo e suspenso, com água deionizada, em um balão volumétrico de 500 mL.

O adsorvente foi secado a 103 °C por 2 horas em estufa térmica (ABE et al., 2003; BEMBNOWSKA et al., 2003; RAZVIGOROVA et al., 1998) e mantido em um dessecador por 30 minutos, anterior à pesagem.

A concentração final de CAP nesta solução, denominada solução estoque foi de 10.000 mg/L. A partir desta solução estoque foram transferidos volumes que garantissem concentrações de 10,0; 20,0; 30,0; 50,0; 100,0 e 150,0 mg/L nos jarros de 2L do equipamento de “jar-test”.

4.3.5.3 Primeira fase: definição dos parâmetros ótimos de tratamento

A primeira fase teve como objetivo avaliar as dosagens de coagulante e respectivos valores de pH de coagulação, para cada dosagem de CAP, que fornecessem os melhores resultados de remoções de cor aparente e turbidez das soluções de previamente escolhidas. Nesta fase não foram efetuados ensaios de detecção de SPDS residuais, pois o objetivo principal foi verificar as condições otimizadas de coagulação, floculação e sedimentação para cada dosagem de CAP.

Foram reproduzidas na bombona de 50 L, as dosagens de precursores e oxidantes dos reatores que apresentaram maior concentração de cada SPD.

Passado o período de reação, os jarros do equipamento de “jar-test” foram preenchidos com 2 L da mistura e foram realizados os acertos dos valores de pH utilizando soluções de ácido nítrico (Synth) a 15 % (v/v) e hidróxido de sódio (Vetec) a 2% (v/v), sob agitação com gradiente de velocidade de 200 s^{-1} . Os valores de pH medidos foram denominados como “pH ajustado”. Em seguida foram transferidos individualmente aos jarros os volumes necessários da suspensão estoque (1%) de carvão ativado em pó (CAP), sob uma agitação com gradiente de velocidade de 80 s^{-1} , a fim de garantir, nos mesmos, as concentrações desejadas.

Na seqüência, foram coletados 10 mL de amostras desta nova mistura de cada jarro, efetuando-se medidas de cor aparente e turbidez, denominadas como “iniciais – após adição de CAP”. Efetuadas as medidas de cor aparente e turbidez, foram transferidos os volumes necessários da solução estoque (1%) de sulfato de alumínio

aos jarros, sob agitação de 585 s^{-1} , iniciando o procedimento de coagulação. Após o período de coagulação, foram efetuadas medidas do valor do pH de cada jarro, nomeados como “pH de coagulação”. Terminado o período de floculação, iniciou-se o período de sedimentação. Após estágio de sedimentação, aproximadamente 50 mL do sobrenadante dos jarros foram transferidos para os filtros de papel colocados sobre os frascos de coleta de amostras. O efluente filtrado foi submetido às medidas de cor aparente e turbidez, denominadas então como “finais – filtrado”.

Desta forma pode-se determinar os parâmetros, dosagem de sulfato de alumínio e pH de coagulação, que promoveram a melhor remoção de cor aparente e turbidez das amostras, para cada dosagem de CAP.

As dosagens de produtos químicos e valores de pH iniciais para a primeira fase, são apresentados nas tabelas 4.11.

Tabela 4.11 Dosagens de produtos químicos e valores de pH iniciais avaliados de acordo com o número dos ensaios para a primeira fase

Ensaio	Dosagens de CAP (mg/L)	Dosagens de Sulfato de Alumínio (mg/L)	Valores de pH iniciais					
			1	2	3	4	5	6
1	10,0	15,0	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
2		25,0	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
3		40,0	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
4	20,0	15,0	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
5		25,0	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
6		40,0	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
7	30,0	15,0	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
8		25,0	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
9		40,0	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
10	50,0	15,0	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
11		25,0	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
12		40,0	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
13	100,0	15,0	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
14		25,0	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
15		40,0	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
16	150,0	15,0	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
17		25,0	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
18		40,0	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5

4.3.5.4 Segunda fase: ensaios de adsorção em CAP

A segunda fase se caracterizou por utilizar os dados otimizados da primeira fase desta quarta etapa, na remoção efetiva de SPDS, avaliando desta forma, a eficiência da adsorção em CAP e do tratamento convencional com sulfato de alumínio. Após a definição dos valores de pH e da dosagem de coagulante, que apresentaram a melhor remoção de turbidez e cor aparente, foram realizados dois ensaios de “jar-test”, em seis diferentes reatores, para dois tempos de detenção, para cada dosagem de CAP.

No primeiro ensaio, o tempo de contato do carvão ativado com a amostra foi de 60 minutos e de 120 minutos no seguinte.

Foram reproduzidas na bombona de 50 L, as dosagens de precursores e oxidantes dos reatores que apresentaram maior concentração de cada SPD.

Passado o período de oxidação, foram coletadas e submetidas amostras da mistura da bombona as análises de cor aparente e turbidez; cloro livre; trihalometanos e aldeídos, denominados como “iniciais”. De acordo com os resultados obtidos na primeira fase, os valores do pH inicial de cada jarro foram acertados utilizando-se soluções ácidas ou básicas. Os valores de pH medidos foram denominados como “pH ajustado”. Posteriormente, foram transferidos aos jarros volumes necessários da suspensão estoque (1%) de CAP, sob uma agitação com gradiente de velocidade de 80 s^{-1} , a fim de garantir em cada jarro concentrações de 10; 20; 30; 50; 100 a 150 mg/L respectivamente.

Em seguida, foram coletados 10 mL de amostra da mistura de cada jarro e efetuadas as medidas de cor aparente e turbidez, denominadas “iniciais – após adição de CAP”. Então, iniciou-se, o período de adsorção do CAP que, para o primeiro ensaio foi de 60 minutos e para o segundo, 120 minutos. Terminado o período de adsorção, foram transferidos os volumes necessários da solução estoque (1%) de sulfato de

alumínio aos jarros, sob agitação de 585 s^{-1} , iniciando a coagulação. Durante a floculação, e após a coagulação, foram efetuadas medidas do valor do pH de cada jarro, nomeados como “pH de coagulação”.

Após estágio de sedimentação, aproximadamente 50 mL do sobrenadante dos jarros foram transferidos para os filtros de papel colocados sobre os frascos de coleta de amostras. O efluente filtrado foi submetido aos ensaios de cor aparente, turbidez, denominados como “finais – filtrado”, cloro livre, trialometanos, aldeídos, nomeados como “residuais”. Foram também efetuadas medidas de clorito e clorato das amostras filtradas.

4.3.5.4.1 Determinação dos SPDS iniciais e residuais por análises cromatográficas

Para a determinação de trialometanos, aldeídos e ácidos orgânicos iniciais e residuais das amostras coletadas na segunda fase desta quarta etapa, as mesmas foram submetidas à cromatografia gasosa.

Os valores de SPDS residuais determinados foram comparados aos resultados obtidos no início, denominados “iniciais”, permitindo, desta forma, inferir a respeito da eficiência do procedimento de adsorção em CAP, seguido de simulação de tratamento convencional, na remoção dos compostos formados. Os resultados de cloro livre determinados permitiram, também, identificar o papel do carvão ativado em adsorver outros tipos de moléculas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Considerações gerais

O presente capítulo apresenta os resultados obtidos nas diferentes etapas da pesquisa, de acordo com a metodologia indicada no capítulo 4 desta dissertação. A primeira etapa compreendeu o monitoramento da água bruta. Na segunda etapa foram realizados os ensaios de oxidação de soluções contendo ácidos húmicos e íons brometo, com dióxido de cloro e cloro livre. Na terceira etapa foram determinados, por análises cromatográficas, os SPDS formados na oxidação e a quarta etapa compreendeu os ensaios de adsorção em carvão ativado em pó seguido de tratamento físico-químico convencional simulado em bancada, procurando avaliar a eficiência de remoção dos SPDS formados.

5.2 Análises físico-químicas de monitoramento da fonte escolhida

Com o objetivo de acompanhar possíveis variações na qualidade da água do poço do escolhido, foram realizadas análises físico-químicas de monitoramento ao longo da pesquisa. Os resultados obtidos são apresentados nas tabelas 5.1 e 5.2, e indicam que praticamente não houve variações da qualidade da água quanto aos parâmetros analisados durante o período da pesquisa.

Tabela 5.1 Resultados dos ensaios de caracterização e monitoramento da qualidade da água bruta do poço do Ginásio Multidisciplinar da Unicamp – parâmetros: pH; temperatura; condutividade; cor aparente e turbidez

Data da coleta	pH	temperatura (°C)	condutividade (µS/cm)	cor aparente (uC)	turbidez (uT)
27/03/07	7,98	29,0	227	n.a.	0,21
10/04/07	7,96	25,0	224	6	0,22
16/04/07	7,98	26,0	220	6	0,21
23/04/07	8,00	26,0	225	n.a.	0,25
02/05/07	7,97	24,0	n.a.	4	0,32
07/05/07	7,41	23,0	225	2	n.a.
18/06/07	7,12	24,5	227	2	0,21
25/06/07	7,52	25,5	223	5	0,24
27/06/07	7,97	26,5	225	4	0,22
Máximo	7,98	26,5	227	6	0,32
Média	7,77	25,50	224,50	4,14	0,24
Mínimo	7,12	23	220	2	0,21
Desvio Padrão	0,33	1,71	2,27	1,68	0,04

n.a.: não avaliado

Tabela 5.2 Resultados dos ensaios de caracterização e monitoramento da qualidade da água bruta do poço do Ginásio Multidisciplinar da Unicamp – parâmetros: alcalinidade; dureza; cloro residual; manganês; ferro e brometos

Data da coleta	alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)	dureza (mgCaCO ₃ /L)	cloro residual (mg/L)	manganês (mg/L)	ferro (mg/L)	brometos (mg/L)
27/03/07	n.a.	n.a.	0,02	0,40	0,08	n.a.
10/04/07	88,99	n.a.	0,07	0,20	0,03	0,22
16/04/07	89,86	78,20	0,01	n.a.	0,03	0,02
23/04/07	86,69	56,60	0,04	0,20	n.a.	0,09
02/05/07	99,61	63,80	0,01	0,10	0,01	0,03
07/05/07	88,39	60,80	0,04	0,40	0,01	0,05
18/06/07	79,48	63,20	0,02	0,40	0,03	0,01
25/06/07	87,90	62,10	0,02	0,30	0,01	0,01
27/06/07	89,88	64,70	0,02	0,30	0,01	0,01
Máximo	99,61	78,2	0,07	0,4	0,08	0,22
Média	88,85	64,20	0,03	0,29	0,03	0,06
Mínimo	79,48	56,6	0,01	0,10	0,01	0,01
Desvio Padrão	5,50	6,72	0,02	0,11	0,02	0,07

n.a.: não avaliado

5.3 Ensaaios de oxidação

As reações de oxidação para avaliarem a formação de SPDS (trialometanos, aldeídos e ácidos orgânicos), sob diferentes concentrações de ácidos húmicos, íons brometo e oxidantes (dióxido de cloro e cloro), seguiram os procedimentos explicitados no item 4.3.3 desta dissertação.

Em uma primeira fase, foi pesquisada a formação de SPDS em soluções contendo ácidos húmicos, com e sem íons brometo, quando submetidas a oxidações com dióxido de cloro.

Na segunda fase, foi estudado o efeito da oxidação com dióxido de cloro seguido de aplicação de cloro livre. Nesta fase, o cloro foi adicionado às soluções contendo ácidos húmicos e brometos posteriormente ao dióxido de cloro em dois tempos de contato: 30 e 60 min.

As amostras foram oxidadas em balões volumétricos de 500 mL, denominados reatores de oxidação. Os reatores foram mantidos sem agitação, à temperatura ambiente e em local abrigado de luz.

No total foram realizadas oxidações em 14 reatores, e as amostras foram coletadas após três tempos de contato: 1 hora, 12 horas e 24 horas. Após cada coleta, as amostras foram preservadas congeladas ou a temperatura de 4° C, por no máximo 1 semana, e então foram derivatizadas e enviadas a análises cromatográficas para determinação dos SPDS formados.

Tabela 5.3 Concentrações utilizadas para a primeira fase da etapa de oxidação

Reator	Objetivo	Dosagens (mg/L)		
		Ácidos Húmicos	Íons Brometo	Dióxido de Cloro
1	Verificar a influência da concentração de dióxido de cloro na formação de SPDS	2,50	-	2,50
2				5,00
3				10,00
1	Verificar a influência da concentração de ácidos húmicos na formação de SPDS	2,50	-	2,50
4		5,00		
5		10,00		
6	Verificar a influência da concentração de íons brometo na formação de SPDS	2,50	0,50	2,50
7			1,00	
8			3,00	
8				3,00

Tabela 5.4 Concentrações utilizadas para a segunda fase da etapa de oxidação

Reator	Tempo de contato	Dosagens (mg/L)			
		Ácidos Húmicos	Íons Brometo	Dióxido de Cloro	Cloro
9	30 min	2,50	-	2,50	5,00
10					7,50
11					10,00
12	60 min	2,50	0,50	2,50	10,00
13			1,00		
14			3,00		

5.4 Determinações dos SPDS por análises cromatográficas

As análises dos SPDS (trialometanos, aldeídos e ácidos orgânicos) formados durante as reações de oxidação foram consideradas a terceira etapa da pesquisa e foram realizadas utilizando a técnica de cromatografia gasosa, de acordo com os procedimentos descritos no item 4.3.4 desta dissertação.

Os resultados obtidos, para cada subproduto pesquisado, são apresentados nas tabelas 5.5 a 5.19 (Anexo I).

Nas tabelas 5.5, 5.10 e 5.15 são apresentados os resultados de trialometanos, aldeídos e ácidos orgânicos, respectivamente, obtidos para ensaios de oxidação em amostras com 2,5 mg/L de ácidos húmicos, sem presença de íons brometo, com concentrações variáveis de dióxido de cloro, conforme indicadas nos reatores 1, 2 e 3 da tabela 5.3.

Nas tabelas 5.6, 5.11 e 5.16 são apresentados os resultados de trialometanos, aldeídos e ácidos orgânicos, respectivamente, para ensaios de oxidação em amostras com concentrações variáveis de ácidos húmicos, conforme indicadas nos reatores 1, 4 e 5 da tabela 5.3, e sem presença de íons brometo, com concentração de dióxido de cloro de 2,5 mg/L.

Nas tabelas 5.7, 5.12 e 5.17 são apresentados os resultados de trialometanos, aldeídos e ácidos orgânicos, respectivamente, obtidos para ensaios de oxidação em amostras com 2,5 mg/L de ácidos húmicos e concentrações variáveis de íons brometo, conforme indicado nos reatores 6, 7 e 8 da tabela 5.3, com concentração de dióxido de cloro de 2,5 mg/L.

Nas tabelas 5.8, 5.13 e 5.18 são apresentados os resultados de trialometanos, aldeídos e ácidos orgânicos, respectivamente, obtidos para ensaios de oxidação em

amostras com 2,5 mg/L de ácidos húmicos e sem a presença de íons brometo, com concentração de dióxido de cloro de 2,5 mg/L, seguido de oxidação com cloro livre em concentrações variáveis. Tais concentrações estão indicadas nos reatores 9, 10 e 11 da tabela 5.4.

Nas tabelas 5.9, 5.14 e 5.19 são apresentados os resultados de trialometanos, aldeídos e ácidos orgânicos, respectivamente, obtidos para ensaios de oxidação em amostras com 2,5 mg/L de ácidos húmicos e concentrações variáveis de íons brometo, com concentração de dióxido de cloro de 2,5 mg/L, seguido de oxidação com cloro livre na concentração de 10,0 mg/L. As concentrações de íons brometo variadas estão indicadas nos reatores 12, 13 e 14 da tabela 5.4.

Os limites de detecção dos subprodutos avaliados, para as metodologias indicadas nos itens 4.3.4.3; 4.3.4.5 e 4.3.4.6 da dissertação, são apresentados na tabela 5.20. Estes valores foram determinados injetando-se soluções dos padrões previamente preparadas em diferentes diluições, da maior concentração para a menor, até serem determinadas as quantias mínimas que são detectadas pelo cromatógrafo

Tabela 5.20 Limites de detecção dos SPDS, determinados pelas metodologias indicadas nos itens 4.3.4.3; 4.3.4.5 e 4.3.4.6, para aldeídos, trialometanos e ácidos orgânicos respectivamente

Subproduto	Limite de Detecção (µg/L)
Trialometanos	
Clorofórmio	0,16
Bromodiclorometano	0,37
Clorodibromometano	0,12
Bromofórmio	0,11
Aldeídos	
Formaldeído	2,50
Acetaldeído	1,25
Glioxal	1,25

Tabela 5.20 Limites de detecção dos SPDS, determinados pelas metodologias indicadas nos itens 4.3.4.3; 4.3.4.5 e 4.3.4.6, para aldeídos, trialometanos e ácidos orgânicos respectivamente (continuação)

Subproduto	Limite de Detecção (µg/L)
Metilglioxal	1,23
Ácidos Orgânicos	
Ácido Acético	5,13
Ácido Propiônico	6,36
Ácido Isobutírico	8,54
Ácido Butírico	14,47
Ácido Isovalérico	15,42
Ácido Valérico	12,46
Ácido Capróico	18,82

5.4.1 Trialometanos

Os resultados apresentados nas tabelas 5.5 a 5.7 indicaram que não houve formação significativa de trialometanos (THM) nas oxidações com dióxido de cloro, quando variadas as concentrações de oxidante, ácidos húmicos e íons brometo, de acordo com as dosagens indicadas para os reatores 1 a 8 na tabela 5.3.

Observando-se os resultados apresentados nas tabelas 5.8 e 5.9, pode ser detectado que a adição de cloro livre após a oxidação das amostras com dióxido de cloro resultou no aumento da produção de THM, em relação às oxidações das amostras sem adição do mesmo.

A figura 5.1, elaborada a partir dos dados apresentados na tabela 5.8, mostra a variação da concentração dos diferentes THM formados quando aplicado cloro livre nas concentrações de 5,0; 7,5 e 10,0 mg/L, para tempos de oxidação de 1, 12 e 24 h. Pode-

se observar o aumento da formação de clorofórmio com o aumento da concentração de cloro livre, bem como com o aumento do tempo de oxidação. Na amostra oxidada com cloro na concentração de 10,0 mg/L e tempo de oxidação de 24 h, o clorofórmio representa cerca de 96% dos THM formados.

É interessante destacar também, que mesmo sem a adição de íons brometo e sem a detecção do mesmo na água bruta, houve formação de bromodiclorometano, composto halogenado derivado destes íons, em concentrações que representaram cerca de 31% os trialometanos formados nas amostras, quando aplicada dosagem de cloro de 5 mg/L. Não foi possível detectar o porquê desta especiação.

A figura 5.2, elaborada a partir dos dados apresentados na tabela 5.9 mostra a variação da concentração dos THM formados quando aplicado o cloro livre na concentração de 10,0 mg/L e quando variada a concentração de íons brometo em 0,5; 1,0 e 3,0 mg/L. Com o incremento das dosagens de íons brometo e com o aumento do tempo de contato do cloro livre, de 30 para 60 min, pode ser observada a diminuição na formação de clorofórmio e o aumento de clorodibromometano e bromofórmio. Isto evidencia que o bromo tem maior facilidade de se combinar com compostos de carbono e hidrogênio dos ácidos húmicos, favorecendo a formação de halogênios bromados.

A concentração máxima obtida nas amostras indicadas na tabela 5.9 (amostras 12, 13 e 14) para o clorofórmio foi de 22,24 µg/L, enquanto que para o bromofórmio foi de 194,77 µg/L. Para concentração de 0,5 mg/L de brometos, o clorodibromometano foi a espécie bromada predominante (cerca de 48%) e para a concentração de brometos de 3,0 mg/L a predominância passou para o bromofórmio, chegando este último a representar cerca de 70% dos trialometanos formados.

Os resultados apresentados nas tabelas 5.8 e 5.9 indicam comportamentos semelhantes aos observados nos ensaios realizados por Marmo (2005). De acordo com este autor, nas oxidações de substâncias húmicas com o cloro livre, sem a presença de brometos, a espécie predominante é o clorofórmio. Com o aumento das dosagens do íon brometo, as espécies cloradas, clorofórmio (CHCl_3) e bromodiclorometano

(CHCl₂Br), têm diminuídas suas proporções, e assim como sob o efeito inverso, as espécies com bromo, clorodibromometano (CHClBr₂) e bromofórmio (CHBr₃), configuraram como os maiores representantes dos halogênios formados. Os resultados dos subprodutos formados na pesquisa realizada por Marmo (2005) são indicadas na tabela 5.21.

Tabela 5.21 Resultados de trialometanos para ensaios de oxidação em amostras com 2,5 mg/L de ácidos húmicos e concentrações variáveis de íons brometo, com cloro livre na concentração de 10,0 mg/L

Reator	Íons Brometo (mg/L)	Tempo de Contato (h)	Trialometanos (µg/L)				
			Clorofórmio	Bromodibromometano	Clorodibromometano	Bromofórmio	Total
15	0	1	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
		12	211,00	11,00	a.l.d.	a.l.d.	222,00
		24	228,00	14,00	a.l.d.	a.l.d.	242,00
16	0,5	1	18,00	24,00	78,00	61,00	181,00
		12	26,00	62,00	182,00	130,00	400,00
		24	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
17	1,0	1	9,00	15,00	76,00	129,00	229,00
		12	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
		24	15,00	45,00	191,00	299,00	550,00
18	3,0	1	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
		12	11,00	10,00	94,00	471,00	586,00
		24	10,00	12,00	106,00	526,00	654,00

a.l.d.: abaixo do limite de detecção
Adaptado de Marmo (2005)

Com os dados apresentados nas tabelas 5.8, 5.9 e 5.21 foi elaborada a tabela 5.22, que apresenta as diferenças em porcentagem, da formação de THM, com e sem a aplicação de dióxido de cloro. Os dados obtidos indicam redução média de 40% na formação de THM total quando é feito o uso dos dois oxidantes, ou seja, o dióxido de cloro mostrou-se eficiente em oxidar precursores de THM.

Tabela 5.22 Diferença percentual da formação de THM totais com e sem aplicação de dióxido de cloro, na concentração de 2,5 mg/L, anteriormente ao cloro, na concentração de 10,0 mg/L, em função da variação da concentração de íons brometo

Íons Brometo (mg/L)	Tempo de Contato (h)	% de Redução de Formação de Trialometanos Total
0,0	1	-
	12	51
	24	52
0,5	1	19
	12	45
	24	-
1,0	1	16
	12	-
	24	49
3,0	1	-
	12	40
	24	43

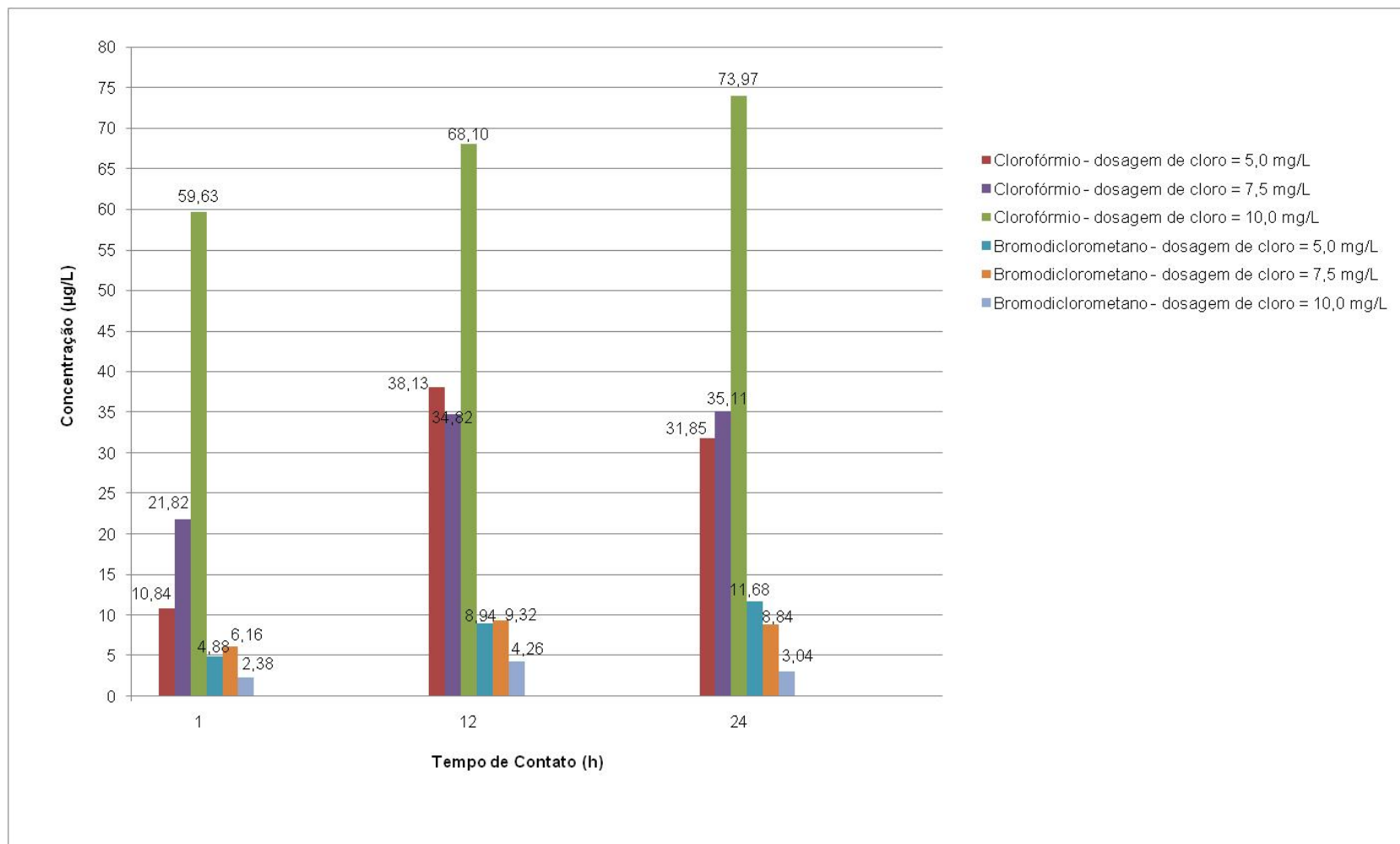


Figura 5.1 Concentração de clorofórmio e bromodiclorometano, para ensaios de oxidação em amostras com 2,5 mg/L de ácidos húmicos e sem a presença de íons brometo, com dióxido de cloro na concentração de 2,5 mg/L, em função da variação da concentração de cloro livre (mg/L)

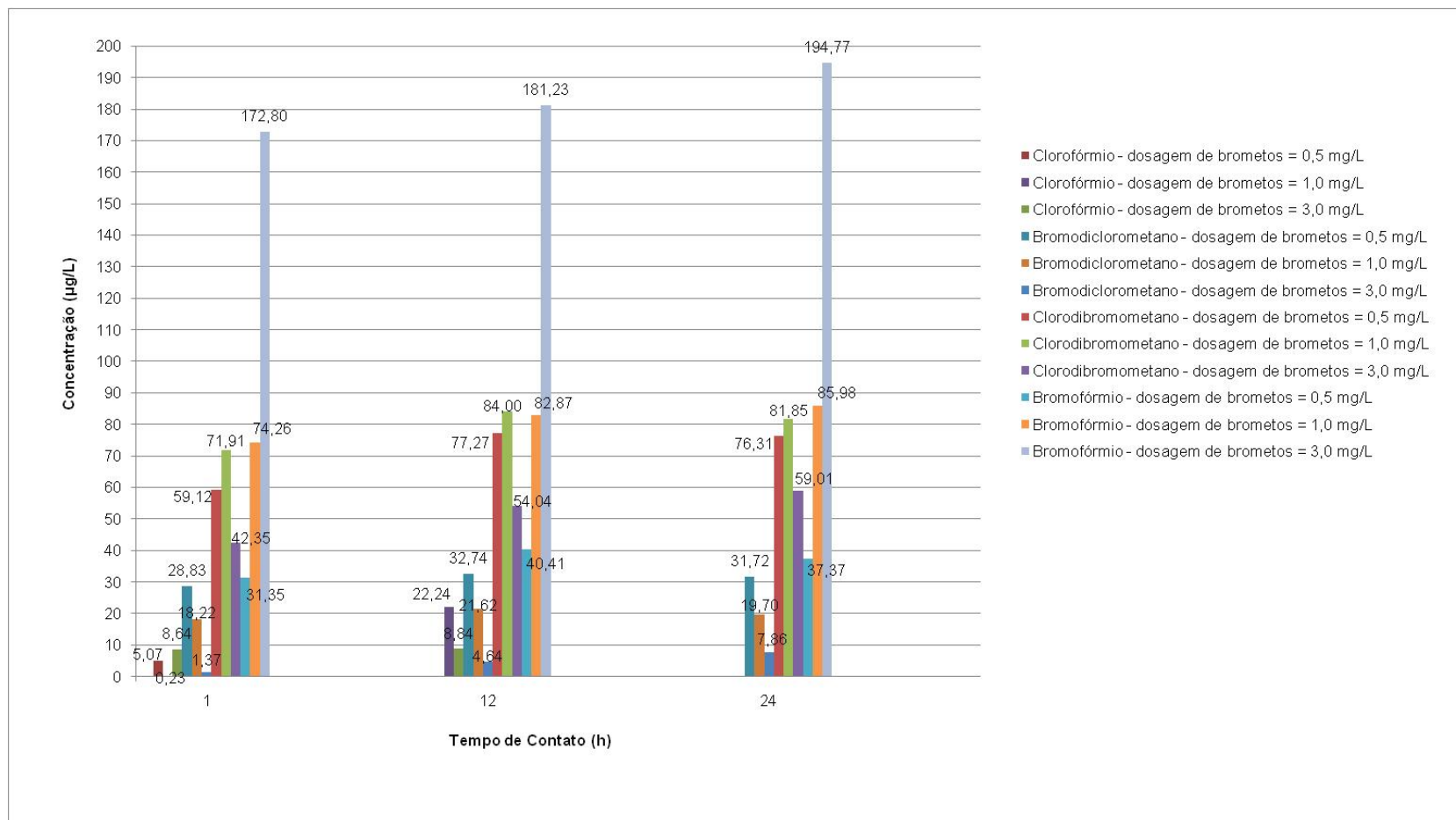


Figura 5.2 Concentração de clorofórmio, bromodiclorometano, clorodibromometano e bromofórmio para ensaios de oxidação em amostras com 2,5 mg/L de ácidos húmicos, com dióxido de cloro na concentração de 2,5 mg/L, seguido de oxidação com cloro livre na concentração de 10,0 mg/L, em função da variação da concentração de íons brometo

5.4.2 Aldeídos

Os dados apresentados na tabela 5.10, indicaram que para as amostras 1; 2 e 3, com 2,5 mg/L de ácidos húmicos e sem íons brometo, não houve formação de formaldeído e acetaldeído para as diferentes concentrações de dióxido de cloro. Pode ser observado também que com o aumento da dosagem de dióxido de cloro, de 2,5 para 5,0 e 10,0 mg/L houve formação de glioxal e metilglioxal, em concentrações que variaram de 3,02 a 11,43 µg/L para glioxal e 2,44 a 10,44 µg/L para metilglioxal, sendo os valores mais altos determinados para tempo de oxidação de 1 hora.

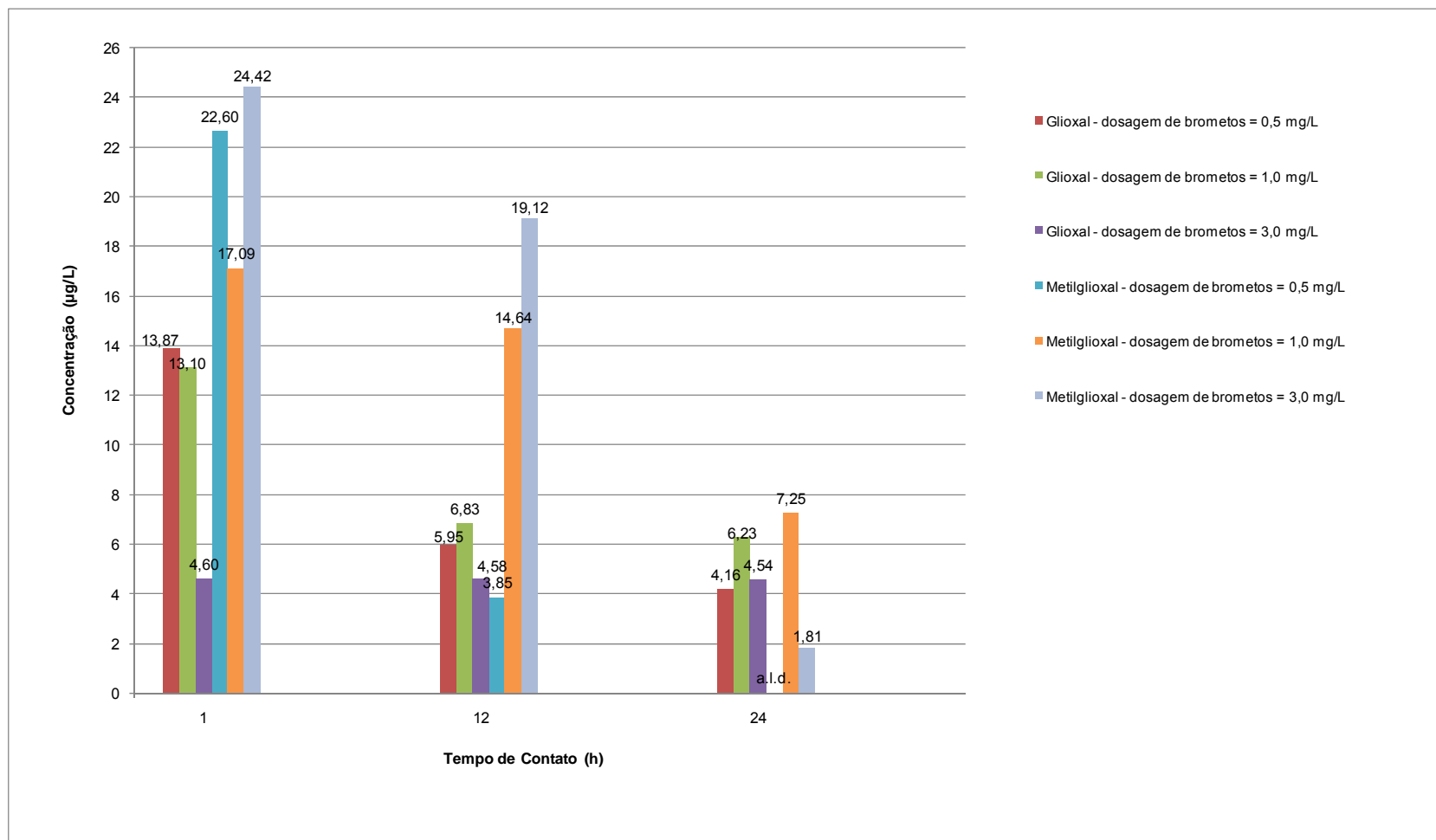
Pode ser observado pelos dados apresentados na tabela 5.11, que não foi detectada a formação de qualquer um dos aldeídos pesquisados para ensaios de oxidação em amostras com concentrações variáveis de ácidos húmicos e sem presença de íons brometo, com dióxido de cloro na concentração de 2,5 mg/L, de acordo com as condições das amostras 1, 4 e 5 indicadas na tabela 5.3.

Quando variada a concentração de íons brometo, para ensaios de oxidação em amostras com 2,5 mg/L de ácidos húmicos, com dióxido de cloro na concentração de 2,5 mg/L, pode ser observado pelos dados apresentados na tabela 5.12, que para as dosagens de íons brometo de 0,5 e 1,0 mg/L não houve formação de nenhum dos aldeídos pesquisados. Com o aumento da concentração destes íons para 3,0 mg/L observa-se a formação formaldeído, acetaldeído e glioxal, em concentrações maiores para tempo de oxidação menor. Tais concentrações variaram entre 3,01 a 20,02 µg/L, e indicaram a predominância das espécies formaldeído e glioxal nas amostras oxidadas.

A partir dos dados apresentados na tabela 5.13, pode-se observar a variação da formação dos diferentes aldeídos pesquisados quando aplicado cloro livre nas concentrações de 5,0; 7,5 e 10,0 mg/L, para tempos de oxidação de 1, 12 e 24 h. Para as dosagens de cloro, não há formação de formaldeído e acetaldeído, e observa-se a formação de glioxal e metilglioxal para tempo de oxidação de 1 h, em concentrações

que variaram de 3,43 a 15,26 µg/L, sendo as concentração destes subprodutos maiores para as dosagens de cloro mais altas.

A figura 5.3, elaborada a partir dos dados apresentados na tabela 5.14, mostra a variação da concentração dos aldeídos formados quando aplicado o cloro livre na concentração de 10,0 mg/L e quando variada a concentração de íons brometo em 0,5; 1,0 e 3,0 mg/L. Com o incremento das dosagens de íons brometo e com o aumento do tempo de contato do cloro livre, pode ser observado o aumento da formação de glioxal e metilglioxal, em relação as amostras oxidadas com dióxido de cloro e cloro, sem a presença destes íons. Há predominância na formação de espécies de metilglioxal, em média 68% dos aldeídos formados, em relação a glioxal, e os valores de concentrações maiores são determinados para tempo de oxidação menor.



a.l.d.: abaixo do limite de detecção

Figura 5.3 Concentração de gloxal e metilgloxal para ensaios de oxidação em amostras com 2,5 mg/L de ácidos húmicos, com dióxido de cloro na concentração de 2,5 mg/L, seguido de oxidação com cloro livre na concentração de 10,0 mg/L, em função da variação da concentração de íons brometo

5.4.3 Ácidos Orgânicos

Com os dados apresentados nas tabelas 5.15 a 5.19 pode ser afirmado que não foram detectados nos equipamentos, de acordo com a metodologia adotada e indicada no item 4.3.4.5, ácidos orgânicos nas oxidações das amostras com as concentrações de ácidos húmicos, brometos e oxidantes estudadas. Assim sendo, na continuação do trabalho, não foi estudada a remoção de ácidos orgânicos por tratamento físico químico de água.

5.4.4 Condições das amostras selecionadas para continuidade do trabalho

Os resultados das análises cromatográficas proporcionaram a escolha das amostras que apresentaram maior concentração de cada SPD.

Para a continuidade do trabalho, realização dos ensaios de adsorção em carvão ativado em pó (CAP), seguido de simulação, em condições de laboratório, de processos de tratamento convencional de água, quarta etapa da pesquisa, foram eleitas para serem reproduzidas as condições da amostra 14 (amostra com maior formação de trihalometanos) e amostra 8 (amostra maior formação de aldeídos). As dosagens das amostras adotadas são apresentadas nas tabelas 5.23 e 5.24.

Tabela 5.23 Dosagens utilizadas para oxidação – condições amostra 14 – tempo de oxidação = 24 horas

Reator	Tempo de contato	Dosagens (mg/L)			
		Ácidos Húmicos	Íons Brometo	Dióxido de Cloro	Dióxido de Cloro
14	60 min	2,50	3,00	2,50	2,50

Tabela 5.24 Dosagens utilizadas para oxidação – condições amostra 8 – tempo de oxidação = 1 hora

Reator	Tempo de contato	Dosagens (mg/L)			
		Ácidos Húmicos	Íons Brometo	Dióxido de Cloro	Cloro Livre
7	-	2,50	1,00	2,50	-

5.5 Ensaio de adsorção em carvão ativado em pó (CAP), seguido de tratamento físico-químico da água

5.5.1 Considerações gerais

Os ensaios de adsorção em carvão ativado em pó (CAP), seguido de simulação, em condições de laboratório, de processos de tratamento convencional de água, foram considerados a quarta etapa da pesquisa. A simulação do tratamento convencional em condições de laboratório utilizando os ensaios de “jar-test” foi efetuada em duas fases. A primeira teve como objetivo avaliar as dosagens de coagulante e respectivos valores de pH de coagulação, para cada dosagem de CAP, que fornecessem os melhores resultados de remoções de cor aparente e turbidez. Nesta fase não foram efetuados ensaios de detecção de SPDS residuais, pois o objetivo principal foi verificar as condições otimizadas de coagulação, floculação e sedimentação para cada dosagem de CAP.

A segunda fase se caracterizou por utilizar os dados otimizados determinados na primeira fase, na remoção efetiva de SPDS, avaliando desta forma, a eficiência da adsorção em CAP, em dois diferentes tempos de contato (60 e 120 minutos), e do tratamento convencional com sulfato de alumínio.

Os parâmetros adotados para os ensaios de “jar-test” basearam-se nos trabalhos realizados por Marmo (2005) e Santos (2005) e estão indicados na tabela 5.25.

Tabela 5.25 Gradiente de velocidade e tempo de contato utilizados para os ensaios de “jar-test”

Fase do Tratamento	Gradiente de Velocidade (s-1)	Tempo de Contato
Mistura Rápida	585	15s
Floculação	80	10 min
	50	10 min
	20	10 min
Sedimentação (v = 1cm/min)	-	7 min

5.5.2 Primeira fase: definição dos parâmetros ótimos de tratamento físico-químico

Para a determinação dos parâmetros ótimos de tratamento foram realizados ensaios de “jar-test” para as condições das amostras com maior formação de trialometanos (amostra 14) e maior formação de aldeídos (amostra 8), de acordo com o procedimento indicado no item 4.3.5.3.

As dosagens de produtos químicos e valores de pH iniciais avaliados estão indicados na tabela 5.26. As dosagens de carvão ativado em pó e de sulfato de alumínio avaliadas foram baseadas nos estudos de Marmo (2005), Santos (2005). Tais autores basearam-se nos estudos de Razvigorova et al. (1998) para a adsorção de clorofórmio e de Stahl (1996) na remoção de compostos de ferro e manganês em amostras de água pelo CAP. As concentrações de sulfato de alumínio e os estudos da variação dos valores de pH nos jarros e de coagulação foram adotados conforme os resultados obtidos por De Salvo (2002); Ribeiro (1998) e Stahl (1996).

Tabela 5.26 Dosagens de produtos químicos e valores de pH iniciais avaliados de acordo com o número dos ensaios para a primeira fase: definição dos parâmetros de tratamento

Ensaio		Dosagens de CAP (mg/L)	Dosagens de Sulfato de Alumínio (mg/L)	Valores de pH iniciais					
Condições amostra 14	Condições amostra 7			1	2	3	4	5	6
1	19	10	15	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
2	20		25	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
3	21		40	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
4	22	20	15	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
5	23		25	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
6	24		40	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
7	25	30	15	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
8	26		25	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
9	27		40	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
10	28	50	15	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
11	29		25	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
12	30		40	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
13	31	100	15	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
14	32		25	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
15	33		40	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
16	34	150	15	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
17	35		25	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
18	36		40	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5

Os ensaios numerados de 1 a 18 referem-se aos ensaios realizados em águas com características da amostra 14 e os numerados de 19 a 36 com característica da amostras 8. Para cada dosagem de carvão ativado em pó (CAP) adotada (10; 20; 30; 50; 100 e 150 mg/L), foram ensaiados 3 dosagens diferentes de sulfato de alumínio, utilizado como coagulante. E para cada dosagem de sulfato de alumínio adotada (15; 25 e 40 mg/L), foram variados valores de pH entre 6,0 e 8,5, como indicados na coluna “valores de pH iniciais” – 1 a 6 da tabela 5.26.

Com os dados dos ensaios de coagulação e floculação desta etapa, foram elaboradas as tabelas 5.27 e 5.28 (Anexo II), que apresentam o número de ensaios, os valores das dosagens de CAP, de sulfato de alumínio e os valores de pH, ajustado antes da adição de CAP e o de coagulação. Apresentam também os resultados de cor aparente e turbidez para a água oxidada após adição de CAP, denominados de “inicial – após adição de CAP” e para a água final após a filtração, denominado “final – após filtração”. Deve-se destacar que os dados apresentados na tabela 5.27 referem-se aos ensaios em águas com características da amostra 14 e a tabela 5.28 da amostra 8. Os dados em destaque são os referentes aos valores de pH e dosagem de coagulante que apresentaram melhores remoções de cor aparente e turbidez.

As porcentagens de remoção de cor indicadas como “não avaliado” na tabela 5.28 devem-se ao fato de que não foi possível a determinação das mesmas, pois os valores de cor aparente-final determinados foram abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado.

As medidas de cor aparente e turbidez, por utilizarem processos de emissão e absorção de luz, em determinados comprimentos de onda, fazem com que os dados tenham que ser interpretados com precaução, tendo em vista que tais parâmetros não avaliam quantitativamente e nem qualitativamente a presença de materiais dissolvidos e suspensos na água. Amostras de água com quantidades e tamanhos de partículas diferentes podem gerar dados semelhantes de cor aparente e turbidez, pois tais parâmetros não indicam a natureza dos materiais contidos nas alíquotas avaliadas. É destacado também que cada dosagem de carvão ativado em pó gera características diferentes de cor aparente e turbidez à água analisada. Desta forma, para cada valor de concentração de CAP, tornou-se necessário realizar investigações a respeito das dosagens ótimas de coagulante e valores de pH de coagulação para remoções do adsorvente da água (MARMO, 2005).

Os valores de cor aparente e turbidez iniciais, para dosagens semelhantes de CAP, apresentaram diferenças de medidas, como observado nos dados apresentados nas tabelas 5.27 e 5.28. Estas variações nas medidas deram-se pelo fato de as adições das suspensões de CAP às soluções contendo ácidos húmicos, brometos, dióxido de cloro e cloro, serem realizadas individualmente em cada jarro. Tal procedimento foi adotado a fim de evitar que as partículas de carvão ativado em pó, suspensas em grandes volumes d'água, apresentassem diferenças de concentrações dependendo da região da bombona, mesmo sob agitação, para a transferência das alíquotas de 2 litros aos jarros.

Alguns valores de cor aparente e turbidez finais determinados estão acima dos valores que atendem à portaria 518/2004 (BRASIL, 2004), principalmente para as dosagens de CAP mais altas, 100 e 150 mg/L. O valor de turbidez é limitado em 1,0 uT, após os procedimentos de filtração e anteriormente à desinfecção. Para o consumo

humano, a portaria regulamente um padrão de cor aparente e turbidez de no máximo 15 uC e 5,0 uT, respectivamente (MARMO, 2005). Tais resultados indicam a não desestabilização das partículas (coagulação) e conseqüente não formação de flocos não possibilitaram que maiores quantidades de matéria fossem retidas no filtro, não clarificando o efluente filtrado. O aumento da dosagem de sulfato de alumínio para valores maiores que 40 mg/L poderia enquadrar tais valores aos valores determinados pela norma vigente.

A partir dos resultados obtidos nas tabelas 5.27 e 5.28 foram determinados os valores de remoções percentuais, em função de cada dosagem de CAP e sulfato de alumínio, indicados nas tabelas 5.29 e 5.30, para as condições das amostras 14 e 8 respectivamente.

Tabela 5.29 Remoções percentuais, de cor aparente e turbidez, em função da dosagem de carvão ativado em pó e sulfato de alumínio para as condições da amostra 14 – ácidos húmicos = 2,5 mg/L; íons brometo = 3,0 mg/L; dióxido de cloro = 2,5 mg/L; cloro livre = 10,0 mg/L

Ensaio	Dosagem (mg/L)		Remoção (%)	
	CAP	sulfato de alumínio	cor aparente	turbidez
1	10	15,0	98,59	95,33
2		25,0	95,00	93,66
3		40,0	97,73	92,61
4	20	15,0	95,52	94,98
5		25,0	99,34	94,74
6		40,0	99,47	98,36
7	30	15,0	98,84	97,36
8		25,0	99,33	98,18
9		40,0	99,44	98,88
10	50	15,0	99,75	98,24
11		25,0	99,01	99,07
12		40,0	99,81	99,49
13	100	15,0	97,71	96,58
14		25,0	99,87	98,85
15		40,0	99,75	98,67
16	150	15,0	97,85	94,53
17		25,0	99,06	98,57
18		40,0	99,28	98,73

Tabela 5.30 Remoções percentuais, de cor aparente e turbidez, em função da dosagem de carvão ativado em pó e sulfato de alumínio para as condições da amostra 8 – ácidos húmicos = 2,5 mg/L; íons brometo = 3,0 mg/L; dióxido de cloro = 2,5 mg/L

Ensaio	Dosagem (mg/L)		remoção (%)	
	CAP	sulfato de alumínio	cor aparente	turbidez
19	10	15,0	n.a.	98,39
20		25,0	n.a.	97,24
21		40,0	n.a.	97,84
22	20	15,0	n.a.	95,67
23		25,0	99,55	96,00
24		40,0	99,61	99,02
25	30	15,0	99,02	98,64
26		25,0	99,29	98,91
27		40,0	99,27	99,15
28	50	15,0	n.a.	98,21
29		25,0	n.a.	99,34
30		40,0	n.a.	99,41
31	100	15,0	91,20	91,95
32		25,0	98,82	98,60
33		40,0	98,71	98,06
34	150	15,0	79,35	81,28
35		25,0	99,55	98,90
36		40,0	99,61	99,76

n.a.: não avaliado

As porcentagens de remoção indicadas como “não avaliado” na tabela 5.30 devem-se ao fato de que não foi possível a determinação das mesmas, pois os valores de cor aparente-final determinados foram abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado.

As tabelas 5.31 e 5.32 apresentam como conclusão dos experimentos da primeira fase desta quarta etapa, as dosagens de coagulante e valores de pH escolhidos em função da concentração de carvão ativado em pó.

Tabela 5.31 Dosagens de sulfato de alumínio e valores de pH iniciais e de coagulação, cor aparente e turbidez finais, em função da dosagem de carvão ativado em pó para as condições da amostra 14 – ácidos húmicos = 2,5 mg/L; íons brometo = 3,0 mg/L; dióxido de cloro = 2,5 mg/L; cloro livre = 10,0 mg/L

dosagem (mg/L)		pH inicial	pH coagulação	cor aparente final (uC)	turbidez final (uT)
CAP	sulfato de alumínio				
10	15,0	7,04	6,54	1	0,27
20	40,0	7,48	6,18	2	0,40
30	40,0	7,53	6,95	1	0,12
50	40,0	8,52	6,97	0,70	0,45
100	25,0	5,98	6,20	1	0,73
150	40,0	7,48	6,94	8	1,00

Tabela 5.32 Dosagens de sulfato de alumínio e valores de pH iniciais e de coagulação, cor aparente e turbidez finais, em função da dosagem de carvão ativado em pó para as condições da amostra 8 – ácidos húmicos = 2,5 mg/L; íons brometo = 3,0 mg/L; dióxido de cloro = 2,5 mg/L

dosagem (mg/L)		pH inicial	pH coagulação	cor aparente final (uC)	turbidez final (uT)
CAP	sulfato de alumínio				
10	15,0	7,04	7,27	a.l.d.	0,15
20	40,0	7,53	7,18	1	0,15
30	40,0	7,55	7,16	4	0,33
50	40,0	8,40	7,05	a.l.d.	0,17
100	25,0	5,98	7,27	9	0,72
150	40,0	7,51	7,17	5	0,23

a.l.d: abaixo do limite de detecção do equipamento

5.5.3 Segunda fase: ensaios de adsorção em CAP

Para avaliar a eficiência de remoção dos SPDS formados durante a etapa de oxidação foram realizados 2 ensaios de “jar-test” em águas com características da amostra com maior formação de trialometanos (amostra 14) e outros 2 ensaios em águas com características da amostra com maior formação de aldeídos (amostra 8), de acordo com o procedimento indicado no item 4.3.5.4.

Para cada dosagem de carvão ativado em pó (CAP) adotada (10; 20; 30; 50; 100 e 150 mg/L), foram ensaiadas as dosagens de sulfato de alumínio e variados valores de pH, de acordo com os parâmetros otimizados determinados na primeira fase desta etapa e indicados nas tabelas 5.31 e 5.32, para as condições da amostra 14 e 8 respectivamente.

Nesta fase, foram efetuadas medidas de cor aparente, turbidez, cloro livre, trialometanos e aldeídos após os tempos de contato de oxidação das amostras, de 24 horas para as condições da amostra 14 e de 1 hora para as condições da amostra 8, denominadas como medidas “iniciais – após oxidação”.

Após a adição de CAP às amostras, foram efetuadas medidas de cor aparente e turbidez, denominadas como “iniciais – após adição de CAP”. Finalizado o procedimento de “jar-test”, foram efetuadas medidas de cor aparente, turbidez, denominadas como “finais – após filtração”, e de cloro livre, trialometanos e aldeídos, denominados como “residuais”. Foram efetuadas também medidas de clorito e clorato nas amostras filtradas.

Na figura 5.4 são indicadas algumas fotos ilustrativas das etapas do processo de tratamento: jarros com amostra para acerto de pH inicial; mistura rápida; detalhe da medição do pH de coagulação; sedimentação.

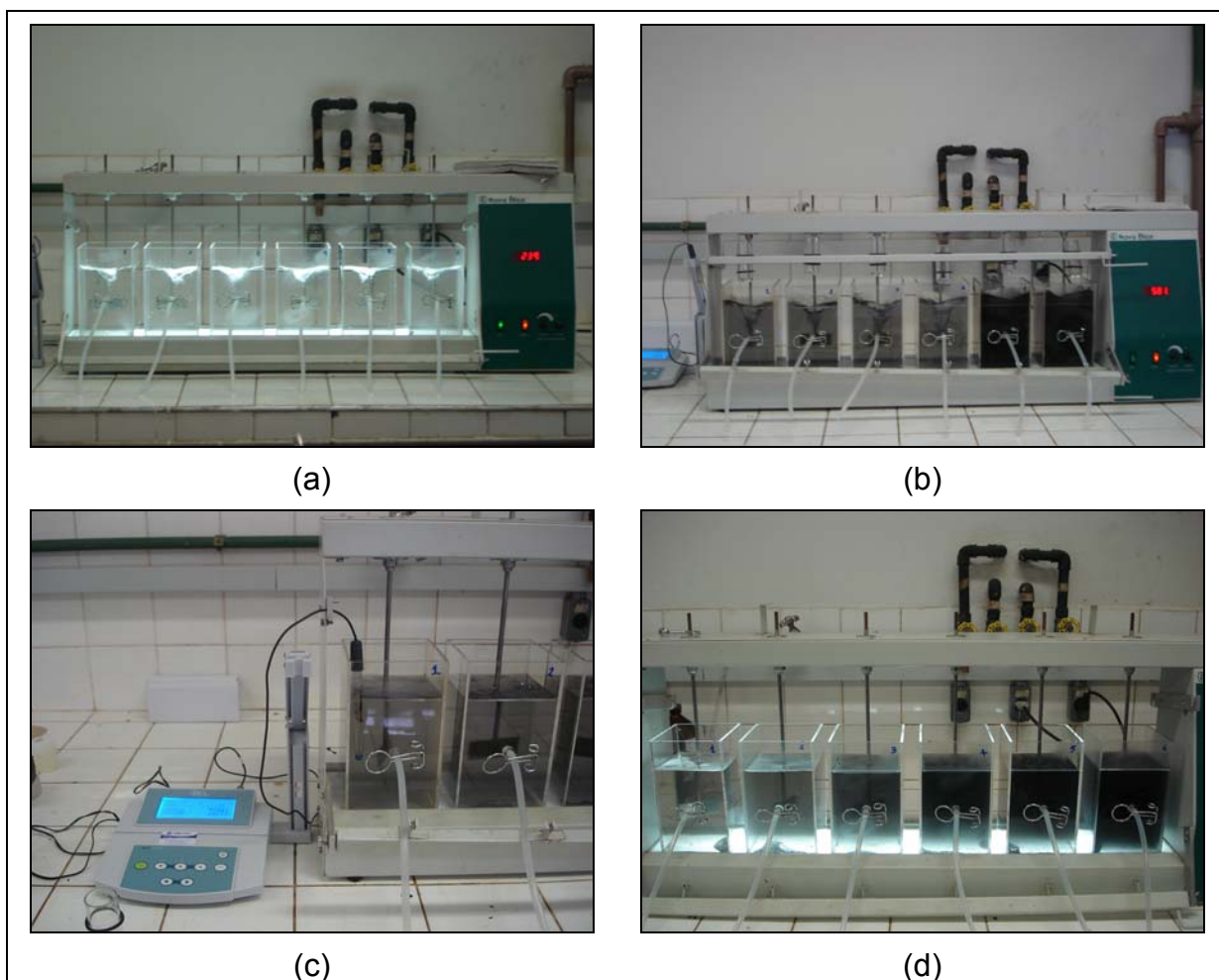


Figura 5.4 Jarros com amostras para acerto de pH (a); mistura rápida (b); detalhe da medição do pH de coagulação (c); sedimentação (d)

Pode ser observado pelas fotos da figura 5.4 (b) e (c), as diferentes colorações dos jarros 1 a 6, para as concentrações de CAP de 10, 20, 30, 50, 100 e 150 mg/L respectivamente.

As medidas de cor aparente e turbidez denominadas “iniciais – após oxidação”, determinadas após o tempo de oxidação dos ensaios realizados na segunda fase desta quarta etapa, estão indicados na tabela 5.33. Os ensaios 37 e 38, indicados na tabela como amostras 37 e 38, referem-se aos ensaios realizados em águas com características da amostra 14, tempo de oxidação de 24 h e os ensaios 39 a 40 em águas com característica da amostra 8, tempo de oxidação de 1 h.

Tabela 5.33 Resultados dos ensaios de “jar-test” – valores de cor aparente e turbidez “iniciais – após tempo de oxidação”

Amostra	Tempo de detenção CAP (min)	Cor aparente (uC)	Turbidez (uT)
37	60	21	1,94
38	120	6	1,24
39	60	100	3,84
40	120	33	1,72

Com os dados de ensaio de coagulação e floculação desta etapa foram elaboradas as tabelas 5.34 e 5.35, que apresentam o número de ensaios, os valores das dosagens de CAP, de sulfato de alumínio e os valores de pH, ajustado antes da adição de CAP e o de coagulação. Apresentam também os resultados de cor aparente e turbidez “iniciais – após adição de CAP” e “finais – após a filtração” para as amostras analisadas.

Deve-se destacar novamente que os dados apresentados na tabela 5.34 referem-se aos ensaios para a condição da amostra 14, indicados pelas amostras 37 e 38 e a tabela 5.35 para a condição da amostra 8, indicados pelas amostras 39 e 40.

Os resultados de cor aparente e turbidez, denominados como “inicial- após adição de CAP” e “final – após filtração”, em função das dosagens de CAP utilizadas, estão indicados na forma gráfica nas figuras 5.5, 5.6, 5.7 e 5.8 respectivamente. Nas figuras 5.9 e 5.10 tem-se os resultados de remoção de cor aparente e turbidez, respectivamente, em função da dosagem de CAP.

Tabela 5.34 Resultados dos ensaios de “jar-test” – valores de cor aparente e turbidez– “iniciais após adição de CAP” e “finais – após filtração” para as condições da amostra 14 – ácidos húmicos = 2,5 mg/L; íons brometo = 3,0 mg/L; dióxido de cloro = 2,5 mg/L; cloro livre = 10,0 mg/L

Amostra	Jarro	Dosagem CAP (mg/L)	Tempo Detenção CAP (min)	pH		cor aparente		turbidez		remoção (%)	
				ajustado	coagulação	inicial - após adição de CAP	final - após filtração	inicial - após adição de CAP	final - após filtração	cor aparente	turbidez
37	1	10	60	7,03	7,23	47	1	2,97	0,19	97,87	93,60
	2	20		7,47	7,07	73	4	3,82	0,24	94,52	93,72
	3	30		7,53	7,03	76	2	4,53	0,16	97,37	96,47
	4	50		8,54	7,20	186	1	12,30	0,26	99,46	97,89
	5	100		5,98	7,18	350	a.l.d.	26,45	0,31	n.a.	98,83
	6	150		7,50	7,23	1120	10	74,50	0,28	99,11	99,62
38	1	10	120	6,91	6,75	171	2	11,70	0,45	98,83	96,15
	2	20		7,52	6,84	267	2	17,70	0,26	99,25	98,53
	3	30		7,53	6,89	329	a.l.d.	20,80	0,19	n.a.	99,09
	4	50		8,47	6,84	434	a.l.d.	8,65	0,23	n.a.	97,34
	5	100		6,05	6,72	534	3	37,20	0,37	99,44	99,01
	6	150		7,46	6,94	1130	7	72,50	0,46	99,38	99,37

a.l.d.: abaixo do limite de detecção do equipamento

n.a.: não avaliado

Tabela 5.35 Resultados dos ensaios de “jar-test” – valores de cor aparente e turbidez– iniciais após adição de CAP e finais para as condições da amostra 8 – ácidos húmicos = 2,5 mg/L; íons brometo = 3,0 mg/L; dióxido de cloro = 2,5 mg/L

Amostra	Jarro	Dosagem CAP (mg/L)	Tempo Detenção CAP (min)	pH		cor aparente		turbidez		remoção (%)	
				ajustado	coagulação	inicial - após adição de CAP	final - após filtração	inicial - após adição de CAP	final - após filtração	cor aparente	turbidez
39	1	10	60	7,02	7,59	114	2	8,29	0,80	98,25	90,35
	2	20		7,52	7,27	152	3	11,80	0,22	98,03	98,14
	3	30		7,51	7,19	157	3	10,30	0,37	98,09	96,41
	4	50		8,53	7,20	770	1	54,00	0,59	99,87	98,91
	5	100		5,99	7,04	1085	12	70,00	0,71	98,89	98,99
	6	150		7,44	7,02	1890	7	141,00	0,81	99,63	99,43
40	1	10	120	7,03	6,64	128	2	8,96	0,43	98,44	95,20
	2	20		7,47	6,96	280	1	18,70	0,32	99,64	98,29
	3	30		7,53	6,93	445	6	31,90	0,38	98,65	98,81
	4	50		8,52	6,71	467	1	31,80	0,51	99,79	98,40
	5	100		5,99	7,61	557	10	35,70	0,52	98,20	98,54
	6	150		7,50	7,93	1840	13	130,00	0,55	99,29	99,58

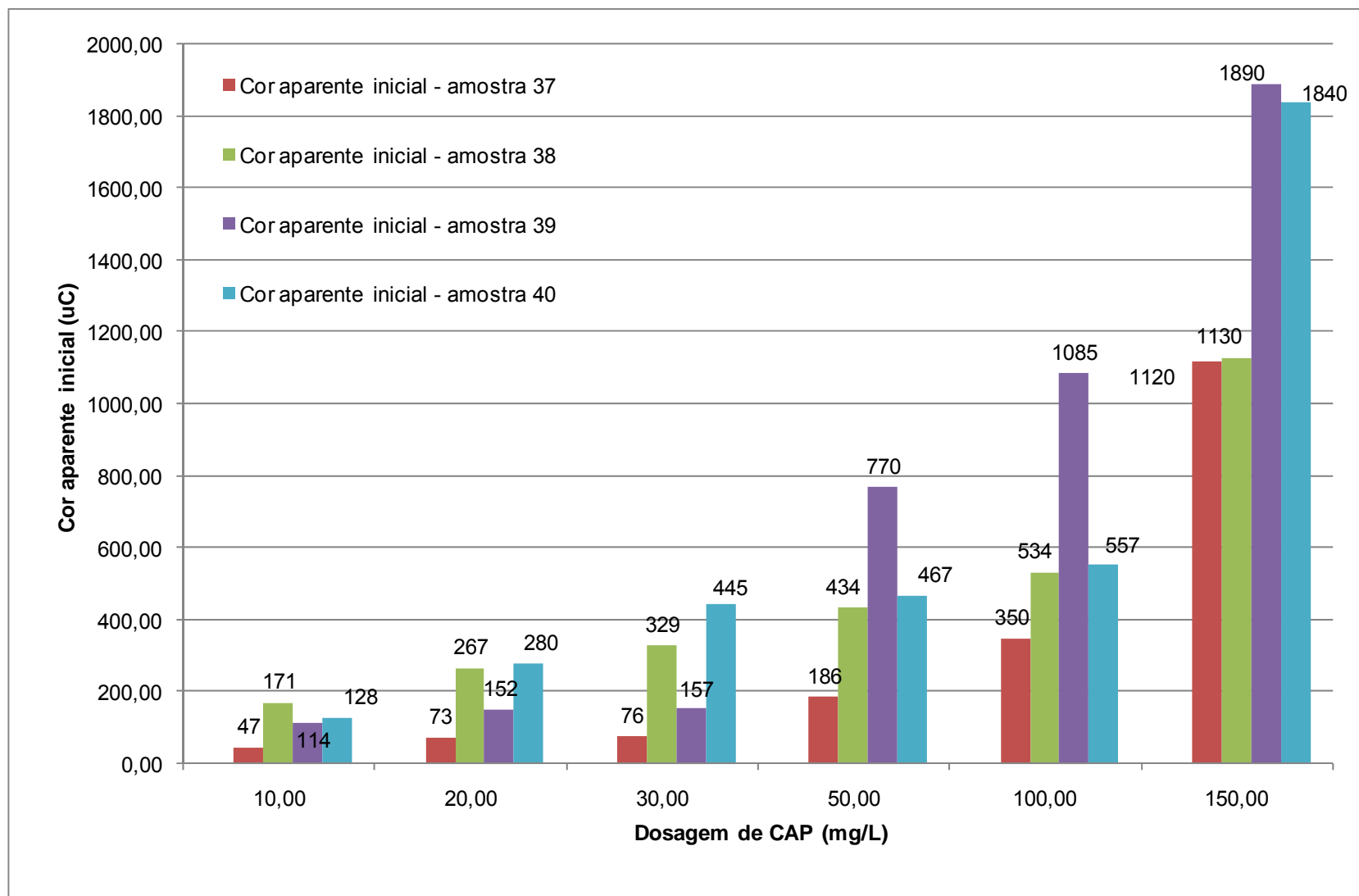
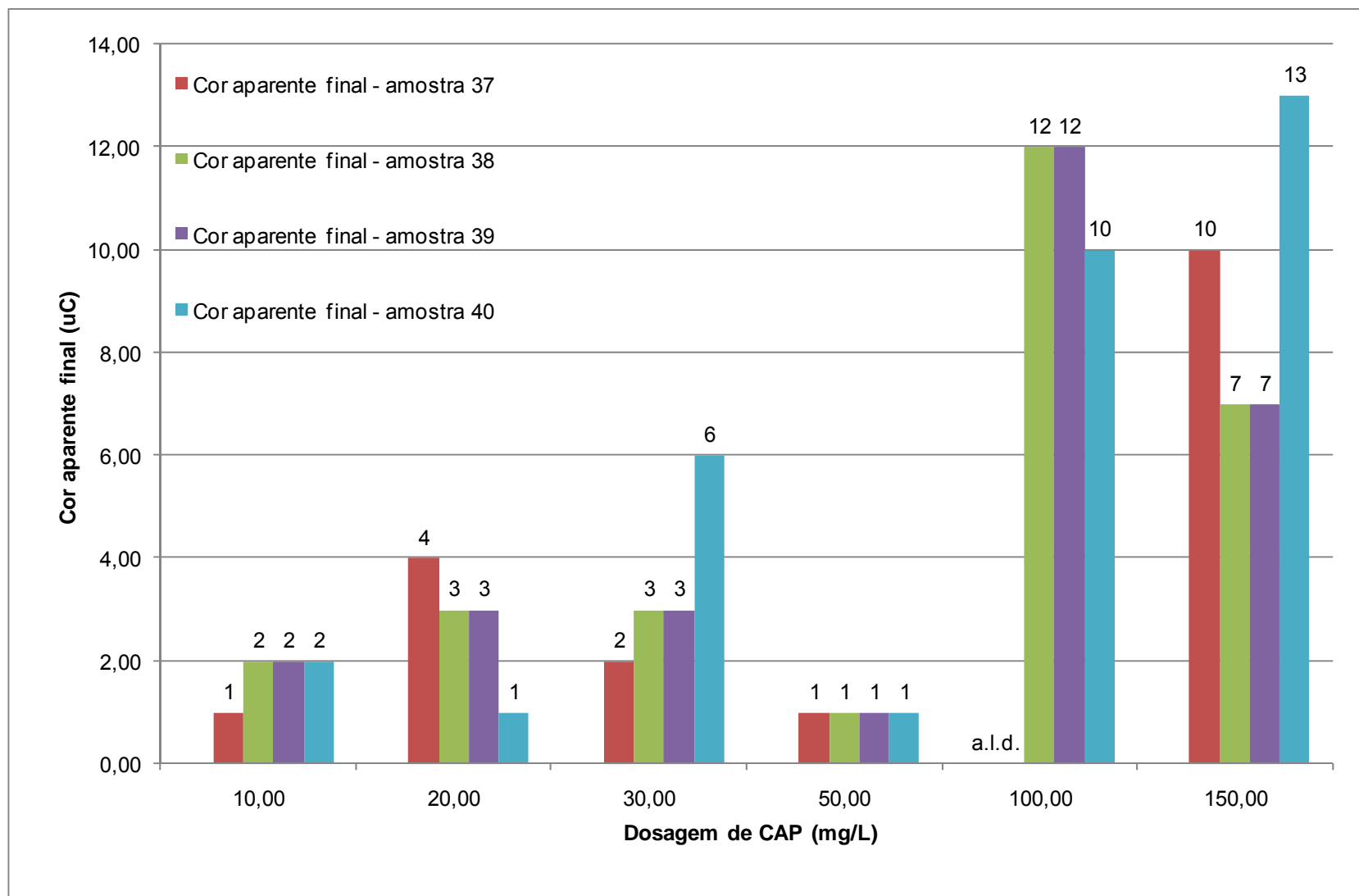


Figura 5.5 Gráfico dos valores de cor aparente “inicial – após adição de CAP”, em função da dosagem de CAP (mg/L)



a.l.d.: abaixo do limite de detecção

Figura 5.6 Gráfico dos valores de cor aparente “final-após filtração”, em função da dosagem de CAP (mg/L)

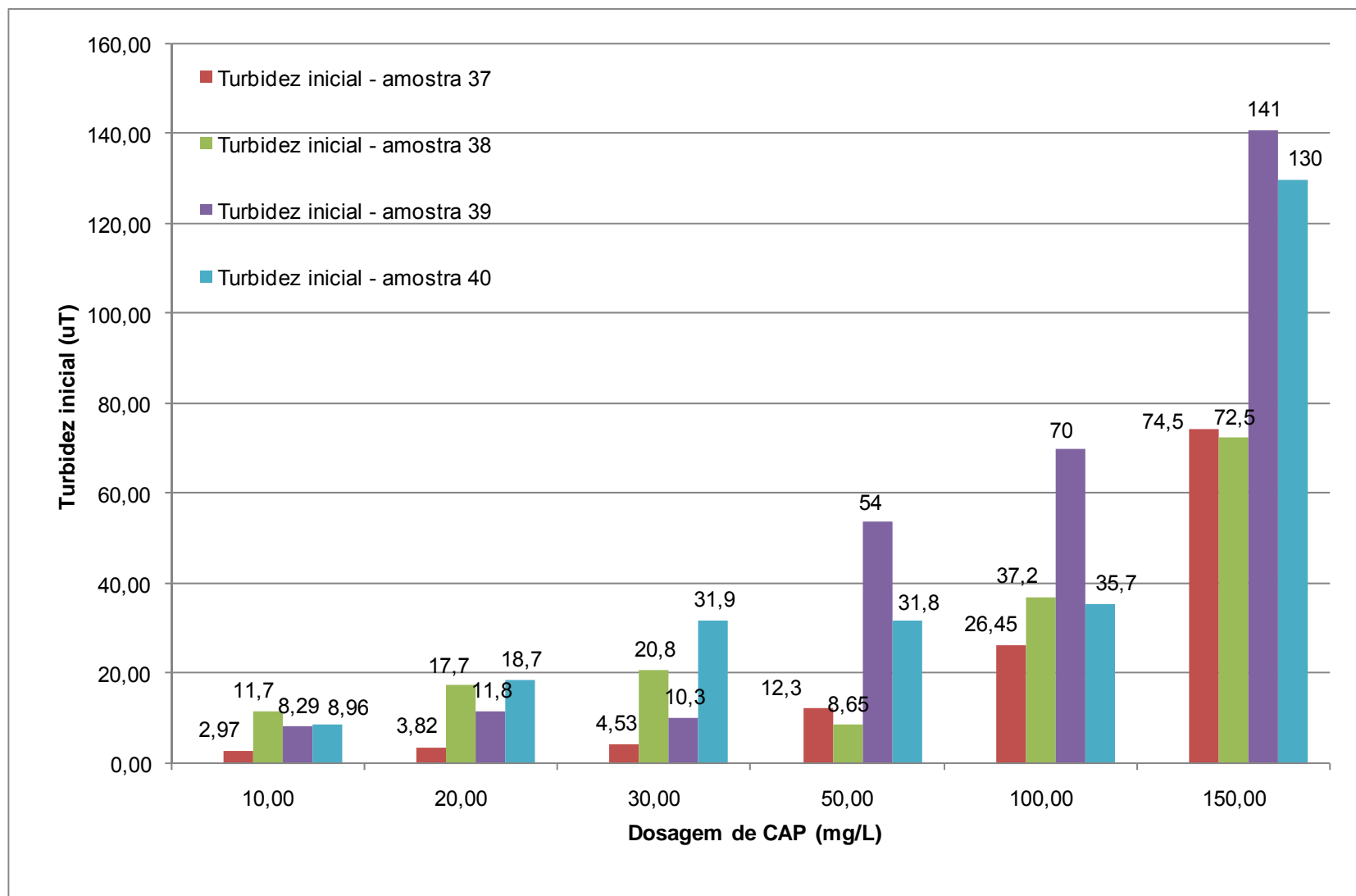


Figura 5.7 Gráfico dos valores de turbidez “inicial – após adição de CAP”, em função da dosagem de CAP (mg/L)

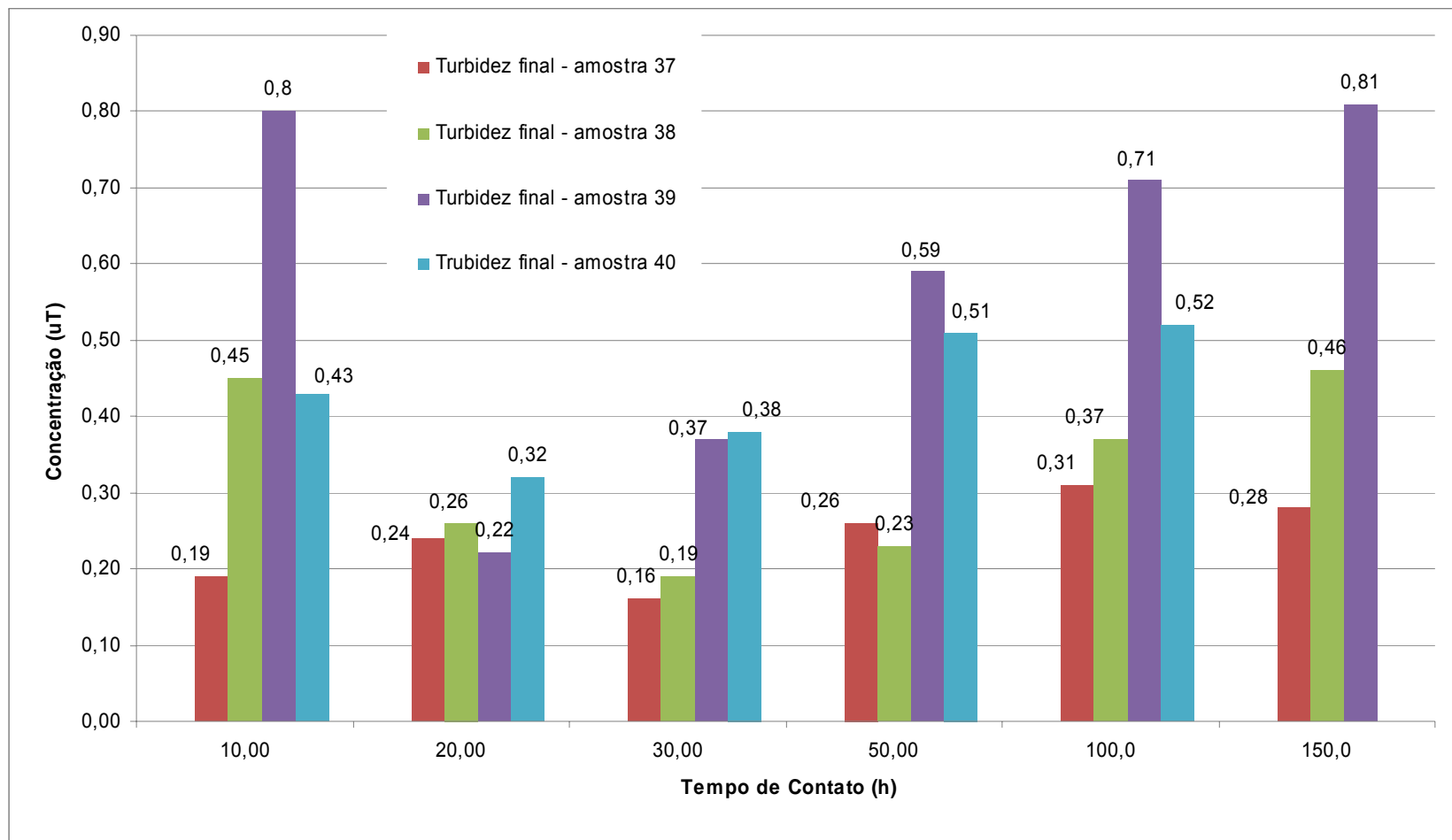
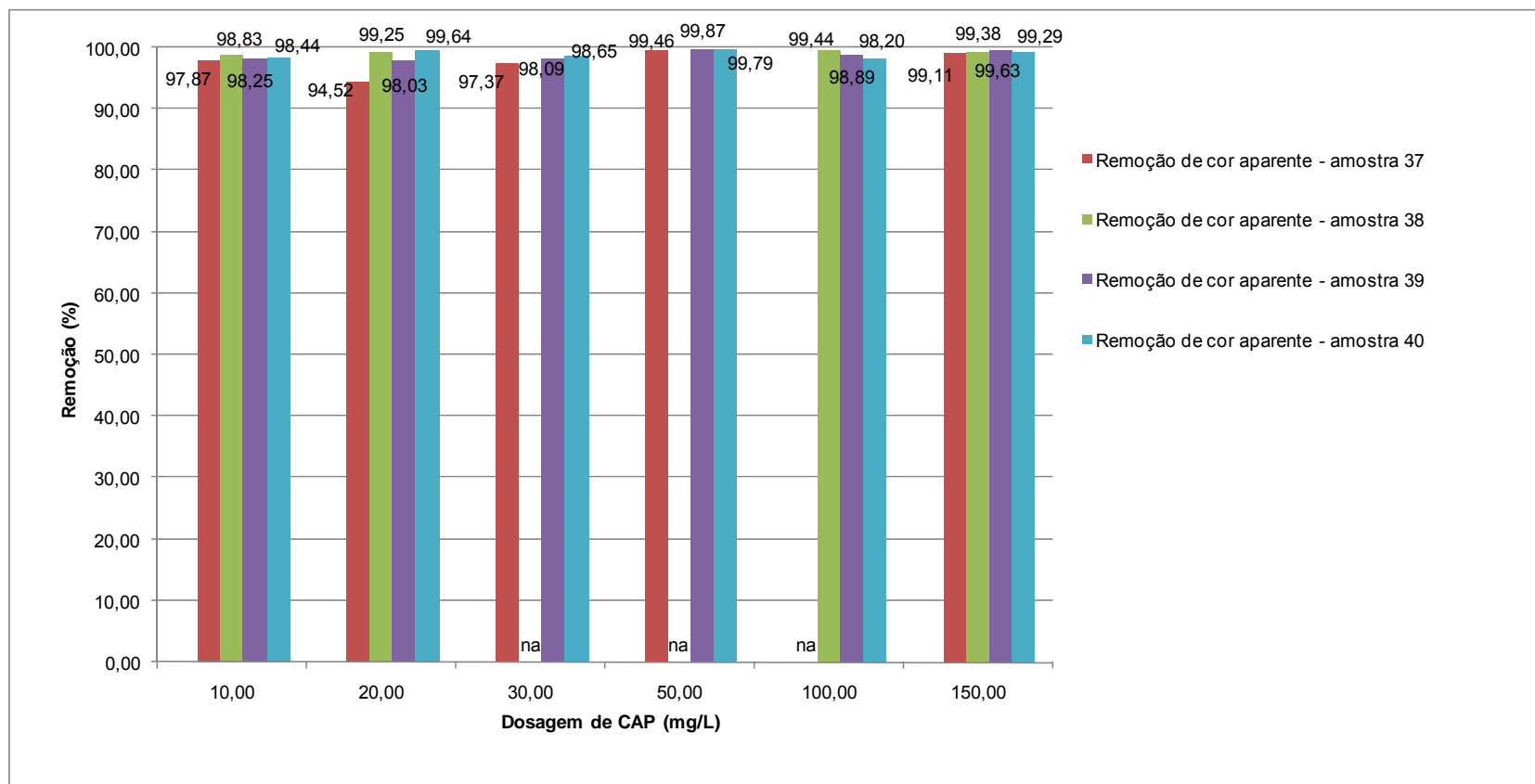


Figura 5.8 Gráfico dos valores de turbidez “final – após filtração”, em função da dosagem de CAP (mg/L)



n.a.: não avaliado

Figura 5.9 Gráfico dos valores remoção de cor aparente, em função da dosagem de CAP (mg/L)

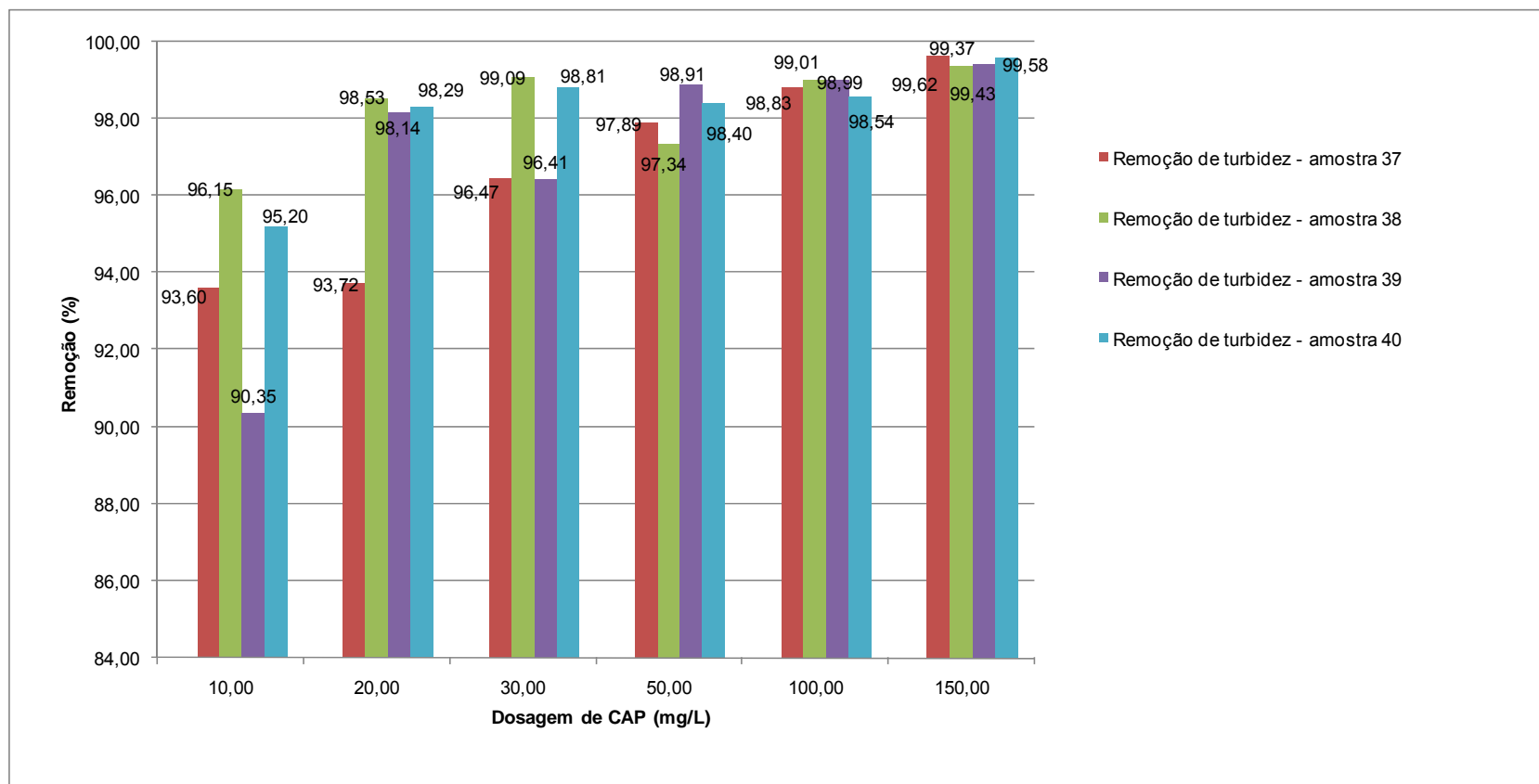


Figura 5.10 Gráfico dos valores remoção de turbidez, em função da dosagem de CAP (mg/L)

As porcentagens de remoção indicadas como “não avaliado” na tabela 5.34 devem-se ao fato de que não foi possível a determinação das mesmas, pois os valores de cor aparente-final determinados foram abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado.

Analisando-se os dados apresentados nas tabelas 5.34 e 5.35 e nas figuras 5.6 a 5.11 pode-se observar que todas as amostras finais apresentaram medidas de cor aparente e turbidez finais inferiores aos permitidos pela portaria GM 518/2004 (15 uC e 1uT respectivamente), e que a eficiência de remoção determinada foi maior que 94% para cor aparente e maior que 90% para turbidez.

5.5.3.1 Eficiência de remoção dos SPDS formados

Os resultados das análises cromatográficas das amostras preparadas para os ensaios de adsorção em CAP, amostras 37 e 38 (que reproduziram as condições da amostra 14, com maior formação de trialometanos), e amostras 39 e 40 (que reproduziram as condições da amostra 8, com maior formação de aldeídos), comparados aos resultados das amostras obtidos na terceira etapa da pesquisa, amostras 14 e 7, são apresentados na tabela 5.36 e 5.37.

Tabela 5.36 Resultados de trialometanos iniciais das amostras 37 e 38 comparados aos resultados da amostra 14 - condições da amostra 14 – ácidos húmicos = 2,5 mg/L; íons brometo = 3,0 mg/L; dióxido de cloro = 2,5 mg/L; cloro livre = 10,0 mg/L – tempo de oxidação = 24 h

Amostra	Trialometanos (µg/L)				
	Clorofórmio	Bromodiclorometano	Clorodibromometano	Bromofórmio	Total
14	a.l.d.	7,86	59,01	194,77	261,64
37	a.l.d.	18,70	40,04	183,21	241,95
38	a.l.d.	a.l.d.	47,76	151,70	199,46

a.l.d. – abaixo do limite de detecção

Tabela 5.37 Resultados de aldeídos iniciais das amostras 39 e 40 comparados aos resultados da amostra 8 - condições da amostra 8 – ácidos húmicos = 2,5 mg/L; íons brometo = 3,0 mg/L; dióxido de cloro = 2,5 mg/L – tempo de oxidação = 1 h

Amostra	Aldeídos (µg/L)				
	Formaldeído	Acetaldeído	Glioxal	Metilglioxal	Total
8	14,4	12,74	20,02	a.l.d.	47,16
39	23,09	5,62	19,13	a.l.d.	47,84
40	23,91	23,62	30,68	a.l.d.	78,21

a.l.d. – abaixo do limite de detecção

Os resultados das análises cromatográficas realizadas nas amostras dos ensaios da terceira etapa, amostras 14 e 8, e dos ensaios da quarta etapa, amostras 37 a 40 apresentaram algumas variações, como observado nas tabelas 5.36 e 5.37.

Nas tabelas 5.38 e 5.39 são apresentadas as variações percentuais das concentrações determinadas nesta etapa em relação às concentrações determinadas na terceira etapa.

Tabela 5.38 Variações percentuais das concentrações de THM determinadas na quarta etapa da pesquisa em relação as concentrações determinadas na terceira etapa - condições da amostra 14 – ácidos húmicos = 2,5 mg/L; íons brometo = 3,0 mg/L; dióxido de cloro = 2,5 mg/L; cloro livre = 10,0 mg/L – tempo de oxidação = 24 h

Amostra	Variação de Trialometanos (%)				
	Clorofórmio	Bromodiclorometano	Clorodibromometano	Bromofórmio	Total
37	-	57,97%	-47,38%	-6,31%	-8,14%
38	-	-	-23,56%	-28,39%	-31,17%

Tabela 5.39 Variações percentuais das concentrações de aldeídos determinados na quarta etapa da pesquisa em relação as concentrações determinadas na terceira etapa - condições da amostra 8 – ácidos húmicos = 2,5 mg/L; íons brometo = 3,0 mg/L; dióxido de cloro = 2,5 mg/L – tempo de oxidação = 1 h

Amostra	Variação de Aldeídos (µg/L)				
	Formaldeído	Acetaldeído	Glioxal	Metilglioxal	Total
39	37,64%	-126,69%	-4,65%	-	1,42%
40	39,77%	46,06%	34,75%	-	39,70%

Como as concentrações dos subprodutos analisados são baixas, a repetição dos ensaios pode gerar estas variações dos resultados, ocasionadas por possíveis

contaminações das amostras ou por extrações não muito eficientes. Outra causa possível de erro nos valores obtidos, tanto para os triálometanos, como para os aldeídos, pode ser atribuída à baixa concentração do padrão interno, que faz com que o pico referente ao mesmo apareça pequeno no cromatograma. Geralmente o pico do padrão interno deve ser da mesma magnitude que os picos das substâncias analisadas.

Nas tabelas 5.40 e 5.41 são apresentados os resultados de subprodutos das amostras filtradas, denominados residuais, para cada dosagem de CAP estudada, e as porcentagens de remoção, respectivamente, para as condições da amostra 14 e nas tabelas 5.42 e 5.43, para as condições da amostra 8.

Tabela 5.40 Resultados de trialometanos residuais – amostras filtradas – para as condições da amostra 14 – ácidos húmicos = 2,5 mg/L; íons brometo = 3,0 mg/L; dióxido de cloro = 2,5 mg/L; cloro livre = 10,0 mg/L – tempo de oxidação = 24 h

Amostra	Jarro	Dosagem de CAP	Trialometanos (µg/L)				
			Clorofórmio	Bromodiclorometano	Clorodibromometano	Bromofórmio	Total
37	1	10	a.l.d.	9,02	20,12	77,38	106,52
	2	20	a.l.d.	8,49	17,55	58,79	84,83
	3	30	a.l.d.	8,94	17,36	56,62	82,92
	4	50	a.l.d.	4,17	17,30	54,31	75,78
	5	100	a.l.d.	2,06	7,23	49,47	58,76
	6	150	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
38	1	10	a.l.d.	a.l.d.	25,96	111,32	137,28
	2	20	a.l.d.	a.l.d.	21,58	87,26	108,84
	3	30	a.l.d.	a.l.d.	18,13	73,47	91,60
	4	50	a.l.d.	a.l.d.	9,79	62,90	72,69
	5	100	a.l.d.	a.l.d.	8,11	53,02	61,13
	6	150	a.l.d.	a.l.d.	3,79	a.l.d.	3,79

a.l.d. – abaixo do limite de detecção

Tabela 5.41 Porcentagem de remoção de trialometanos após ensaios de adsorção em CAP, seguido de tratamento físico-químico

Amostra	Jarro	Dosagem de CAP (mg/L)	Tempo de Detenção CAP (min)	Remoção de Trialometanos (%)				
				Clorofórmio	Bromodiclorometano	Clorodibromometano	Bromofórmio	Total
37	1	10	60	n.a.	51,76%	49,75%	57,76%	55,97%
	2	20		n.a.	54,60%	56,17%	67,91%	64,94%
	3	30		n.a.	52,19%	56,64%	69,10%	65,73%
	4	50		n.a.	77,70%	56,79%	70,36%	68,68%
	5	100		n.a.	88,98%	81,94%	73,00%	75,71%
	6	150		n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
38	1	10	120	n.a.	n.a.	45,64%	26,62%	31,17%
	2	20		n.a.	n.a.	54,82%	42,48%	45,43%
	3	30		n.a.	n.a.	62,04%	51,57%	54,08%
	4	50		n.a.	n.a.	79,50%	58,54%	63,56%
	5	100		n.a.	n.a.	83,02%	65,05%	69,35%
	6	150		n.a.	n.a.	92,06%	n.a.	98,10%

n.a.: não avaliado

Os valores indicados como “não avaliados” são valores não possíveis de serem determinados, pois os resultados apresentados foram abaixo do limite de detecção para cada subproduto, limites indicados na tabela 5.20.

Analisando os dados apresentados na tabela 5.38, observa-se que os valores de trihalometanos iniciais totais, determinados após o período de oxidação de 24 h, (241,95 µg/L para a amostra 37 e 199,46 µg/L para a amostra 38), estão acima dos valores permitidos pela Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde (100 µg/L).

Conforme observado pelos dados apresentados na tabela 5.40, a partir da dosagem de CAP de 20 mg/L para tempo de detenção do carvão de 60 min e dosagem de 30 mg/L para tempo de detenção do carvão de 120 min, todas as amostras filtradas apresentaram concentrações de THM totais abaixo dos valores estipulados pela norma nacional vigente para distribuição de água potável à população.

As porcentagens de remoção de THM totais, em função das dosagens de CAP analisadas, apresentadas na tabela 5.41, indicaram maior eficiência de remoção deste subproduto para dosagens de CAP mais altas. Para dosagem de CAP de 10 mg/L, a porcentagem de remoção obtida foi de 55,97% para tempo de detenção do carvão de 60 min e 31,17% para tempo de detenção de 120 min, enquanto que para dosagem de CAP de 100 mg/L, a porcentagem de remoção de THM foi de 75,71% para tempo de detenção do carvão de 60 min e 69,35% para tempo de detenção de 120 min.

Tabela 5.42 Resultados de aldeídos residuais – amostras filtradas – para as condições da amostra 8 – ácidos húmicos = 2,5 mg/L; íons brometo = 3,0 mg/L; dióxido de cloro = 2,5 mg/L – tempo de oxidação = 1 h

Amostra	Jarro	Dosagem de CAP	Aldeídos (µg/L)				
			Formaldeído	Acetaldeído	Glioxal	Metilglioxal	Total
39	1	10	8,35	a.l.d.	10,25	a.l.d.	18,60
	2	20	10,13	a.l.d.	11,57	a.l.d.	21,70
	3	30	12,71	a.l.d.	15,49	a.l.d.	28,20
	4	50	14,77	a.l.d.	12,71	a.l.d.	27,48
	5	100	13,71	a.l.d.	16,42	a.l.d.	30,13
	6	150	18,37	a.l.d.	11,95	a.l.d.	30,32
40	1	10	5,81	8,31	8,71	a.l.d.	22,83
	2	20	a.l.d.	a.l.d.	24,89	a.l.d.	24,89
	3	30	10,86	8,24	17,12	a.l.d.	36,22
	4	50	18,69	15,92	15,40	a.l.d.	50,01
	5	100	4,79	17,13	22,72	a.l.d.	44,64
	6	150	18,12	11,61	25,19	a.l.d.	54,92

a.l.d. – abaixo do limite de detecção

Tabela 5.43 Porcentagem de remoção de aldeídos após ensaios de adsorção em CAP, seguido de tratamento físico-químico

Amostra	Jarro	Dosagem de CAP (mg/L)	Tempo de Detenção CAP (min)	Remoção de Aldeídos (%)				
				Formaldeído	Acetaldeído	Glioxal	Metilglioxal	Total
39	1	10	60	63,84%	n.a.	46,42%	n.a.	61,12%
	2	20		56,13%	n.a.	39,52%	n.a.	54,64%
	3	30		44,95%	n.a.	19,03%	n.a.	41,05%
	4	50		36,03%	n.a.	33,56%	n.a.	42,56%
	5	100		40,62%	n.a.	14,17%	n.a.	37,02%
	6	150		20,44%	n.a.	37,53%	n.a.	36,62%
40	1	10	120	75,70%	64,82%	71,61%	n.a.	70,81%
	2	20		n.a.	n.a.	18,87%	n.a.	68,18%
	3	30		54,58%	65,11%	44,20%	n.a.	53,69%
	4	50		21,83%	32,60%	49,80%	n.a.	36,06%
	5	100		79,97%	27,48%	25,95%	n.a.	42,92%
	6	150		24,22%	50,85%	17,89%	n.a.	29,78%

n.a.: não avaliado

Para os valores de aldeídos determinados, não há normas nacionais vigentes que indiquem o limite máximo de concentração na água para o consumo humano.

De acordo com os dados apresentados na tabela 5.43, a eficiência de remoção dos aldeídos formados é maior para as dosagens de CAP mais baixas, ou seja, para dosagem de CAP de 10 mg/L, a porcentagem de remoção de aldeídos totais obtida foi de 61,12% para tempo de detenção do carvão de 60 min e 70,81% para tempo de detenção de 120 min, enquanto que para dosagem de CAP de 150 mg/L, a porcentagem de remoção de foi de 36,62% para tempo de detenção do carvão de 60 min e 29,78% para tempo de detenção de 120 min.

Na tabela 5.44 têm-se indicadas, de forma resumida, as dosagens de CAP que proporcionaram maior eficiência de remoção dos subprodutos formados.

Tabela 5.44 Dosagens de CAP com maior eficiência de remoção de subprodutos formados

Amostra	Subproduto	CAP (mg/L)
37	Clorofórmio	n.a.
	Bromodiclorometano	100
	Clorodibromometano	100
	Bromofórmio	100
38	Clorofórmio	n.a.
	Bromodiclorometano	150
	Clorodibromometano	100
	Bromofórmio	100
39	Formaldeído	10
	Acetaldeído	n.a.
	Glioxal	10
	Metilglioxal	n.a.
40	Formaldeído	10
	Acetaldeído	30
	Glioxal	10
	Metilglioxal	n.a.

n.a.: não avaliado

Os valores indicados como não avaliados devem-se ao fato de que as concentrações dos subprodutos determinadas foram abaixo dos limites de detecção, não podendo inferir a respeito da dosagem de CAP que resulta em melhor remoção dos mesmos.

5.5.3.2 Eficiência de remoção de cloro livre

Os valores de cloro livre medidos após o tempo de oxidação, bem como os medidos após a filtração, denominados como residuais, e as porcentagens de remoção são apresentados na tabela 5.45 e 5.46 respectivamente. Estes valores foram medidos a fim de se verificar a eficiência do CAP em adsorver outros tipos de moléculas.

Tabela 5.45 Resultados de cloro livre inicial, medidos após o tempo de oxidação das amostras e os finais, medidos após a filtração

Ensaio	Cloro livre inicial (mg/L)	Cloro livre residual após filtração					
		Dosagem de CAP (mg/L)					
		10	20	30	50	100	150
37	6,60	0,07	0,05	0,04	0,02	0,06	0,02
38	7,50	0,09	0,08	0,06	0,47	0,03	0,05
39	0,27	0,03	0,02	0,02	0,03	0,01	0,03
40	0,30	0,01	0,03	0,03	0,01	0,02	0,01

Tabela 5.46 Remoção de cloro livre após ensaios de adsorção em CAP, sob diferentes concentrações

Ensaio	% de remoção de cloro livre					
	Dosagem de CAP (mg/L)					
	10	20	30	50	100	150
37	98,94%	99,24%	99,39%	99,70%	99,09%	99,70%
38	98,80%	98,93%	99,20%	93,73%	99,60%	99,33%
39	88,89%	92,59%	92,59%	88,89%	96,30%	88,89%
40	96,67%	90,00%	90,00%	96,67%	93,33%	96,67%

Na figura 5.12 são apresentados os resultados de remoção de cloro livre, em função da dosagem de CAP, jarros 1 a 6 respectivamente.

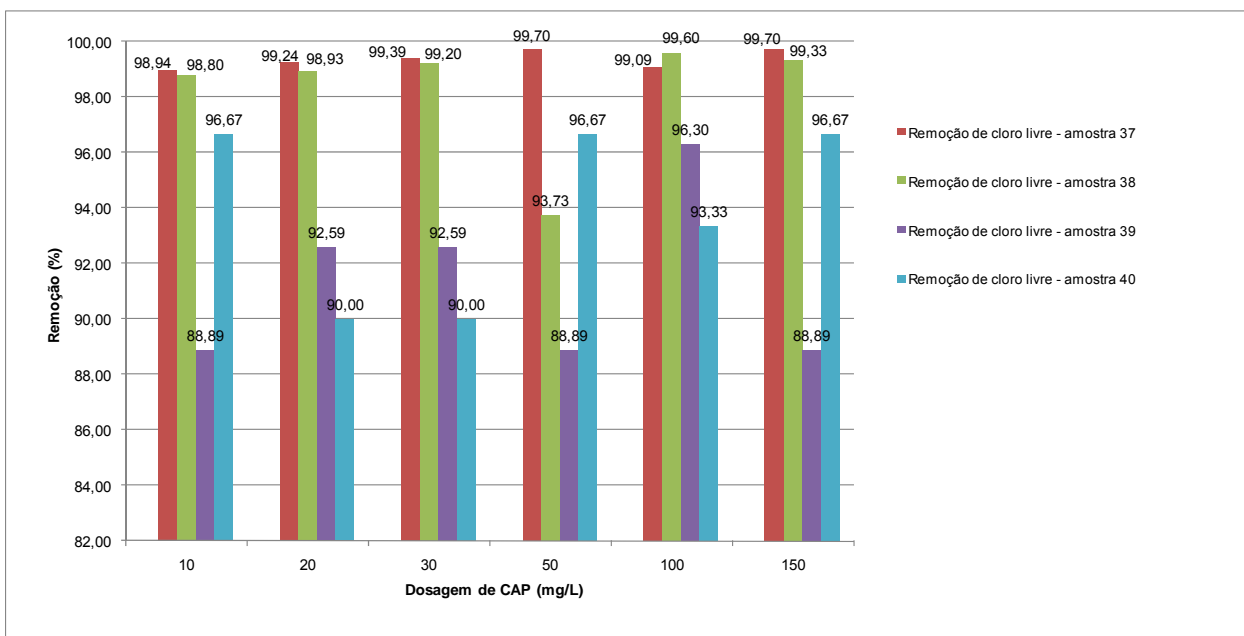


Figura 5.11 Remoção de cloro livre, em função da dosagem de CAP (mg/L)

Para os ensaios 37 e 38, de acordo com as condições da amostra 14, a dosagem de cloro aplicada foi de 10,0 mg/L. As medidas de cloro inicial efetuadas indicaram concentrações de 6,60 e 7,50 mg/L, ou seja, o cloro foi consumido nas reações de oxidação dos ácidos húmicos e conseqüentemente na formação de SPDS.

Os valores de cloro livre inicial para os ensaios 39 e 40, 0,27 e 0,30 mg/L respectivamente, são coerentes, pois para estes ensaios não foi adicionado cloro, somente dióxido de cloro.

Pelos dados apresentados na tabela 5.46, observa-se que para o ensaio 37, tempo de detenção do CAP de 60 min, a eficiência de remoção de cloro livre, foi em média 99% e em média 98% para tempo de detenção de 120 min, ensaio 38. A redução nos valores de cloro livre pode ser explicada por dois fenômenos: adsorção das moléculas de cloro livre nos sítios do CAP ou reações de oxidação dos diferentes materiais que possam compor o carvão, tais como resíduos não removidos dos processos de fabricação. Para os ensaios 39 e 40, observa-se que as porcentagens de remoção foram em média 91% e 94%, respectivamente. Tais resultados indicam alta remoção de cloro livre por adsorção em carvão ativado em pó.

6 CONCLUSÕES

Em função das condições que a foi realizado o presente trabalho, pode-se concluir que:

- a formação de trialometanos e aldeídos mostrou-se dependente das dosagens de ácidos húmicos, íons brometo, dióxido de cloro e cloro livre;
- o uso do dióxido de cloro na oxidação de soluções contendo ácidos húmicos, com e sem a presença de brometos, não gerou concentrações significativas de trialometanos;
- a aplicação do cloro livre após o dióxido de cloro, produziu maiores concentrações de trialometanos em relação às amostras sem aplicação do mesmo, principalmente de clorofórmio e bromodiclorometano;
- fixando-se a dosagem de cloro em 10,0 mg/L e variando-se a dosagem de íons brometo, permitiu-se concluir que este halogênio interage com o cloro, produzindo maiores concentrações de trialometanos, se comparado às amostras na sua ausência;
- o aumento das dosagens de íons brometo fez com que as espécies de clorodibromometano e bromofórmio fossem predominantes em relação ao clorofórmio e ao bromodiclorometano;
- o tempo de contato para as reações é outro parâmetro importante no estudos da formação de trialometanos, quanto maior o tempo de oxidação, maior a formação de trialometanos;
- para dosagens de dióxido de cloro de 2,5 mg/L, não há formação de nenhuma das espécies de aldeídos analisadas;
- com o aumento da dosagem de dióxido de cloro, de 2,5 para 5,0 e 10,0 mg/L há formação de glioxal e metilglioxal, em concentrações que variaram de 3,02 a 11,43 µg/L

para glioxal e 2,44 a 10,44 µg/L para metilglioxal, sendo os valores mais altos determinados para tempo de oxidação de 1 hora;

- não foi detectada a formação de qualquer um dos aldeídos pesquisados para ensaios de oxidação em amostras com concentrações variáveis de ácidos húmicos e sem presença de íons brometo, com dióxido de cloro na concentração de 2,5 mg/L;
- para ensaios de oxidação em amostras com 2,5 mg/L de ácidos húmicos, com dióxido de cloro na concentração de 2,5 mg/L e dosagens de íons brometo de 0,5 e 1,0 mg/L não houve formação de nenhum dos aldeídos pesquisados;
- com o aumento da concentração de íons brometo para 3,0 mg/L observou-se a formação formaldeído, acetaldeído e glioxal, em concentrações maiores para tempo de oxidação menor. Tais concentrações variaram entre 3,01 a 20,02 µg/L, e indicaram a predominância das espécies formaldeído e glioxal nas amostras oxidadas;
- quando aplicado cloro livre nas concentrações de 5,0; 7,5 e 10,0 mg/L, não há formação de formaldeído e acetaldeído, e observou-se a formação de glioxal e metilglioxal para tempo de oxidação de 1 h, em concentrações que variaram de 3,43 a 15,26 µg/L, sendo as concentração destes subprodutos maiores para as dosagens de cloro mais altas;
- quando aplicado o cloro livre na concentração de 10,0 mg/L e variada a concentração de íons brometo em 0,5; 1,0 e 3,0 mg/L, observou-se o aumento da formação de glioxal e metilglioxal, em relação as amostras oxidadas com dióxido de cloro e cloro, sem a presença destes íons. Houve predominância na formação de espécies de metilglioxal, em média 68% dos aldeídos formados, em relação ao glioxal, e os valores de concentrações maiores são determinados para tempo de oxidação menor;
- para as dosagens de ácidos húmicos, brometos e oxidantes (dióxido de cloro e cloro livre) estudadas, não ocorre formação de ácidos orgânicos;
- para cada dosagem de carvão ativado em pó (CAP) existe uma relação de dosagem de coagulante e valor de pH diferente que gera uma maior remoção de cor aparente e turbidez;

- a utilização do CAP de tratamento convencional promoveu a adequação da água nos valores máximos permitidos pelas normas vigentes para os parâmetros cor aparente e turbidez, não causando prejuízo à qualidade da água original;
- a variação da dosagem de carvão ativado em pó, de 10 a 150 mg/L, influenciou no tratamento da água, sendo a remoção de trihalometanos mais efetiva para os valores mais altos dessas dosagens e para aldeídos mais eficiente para dosagens mais baixas;
- a metodologia aplicada nas análises para determinação de clorito e clorato residuais não se mostraram dentro de um de ocorrência laboratorial.

7 SUGESTÕES

A presente pesquisa permitiu indicar as seguintes recomendações para futuras pesquisas sobre o tema:

- investigação de outros subprodutos da desinfecção, orgânicos e inorgânicos, que possam ser formados na oxidação com dióxido de cloro, bem como a combinação deste com o cloro;
- uso de diferentes dosagens de dióxido de cloro e cloro livre para oxidações utilizando-se os dois compostos bem como outros diferentes tempos de contato ou a aplicação simultânea dos dois oxidantes;
- estudos da influência dos íons fluoreto na formação de subprodutos da desinfecção;
- que se faça estudos de utilização de diferentes tipos e dosagens de carvão ativado em pó para a remoção de trihalometanos, aldeídos ou outros subprodutos;

REFERÊNCIAS

ABE, I.; FUKUHARA, T.; MARUYAMA, J.; TATSUMOTO, H.; IWASAKI, S. Preparation of carbonaceous adsorbents for removal of chloroform from drinking water. **Carbon**, v. 39, p. 1069- 1073, 2001.

ADORNO, MARIA ANGELA TALLARICO; MORAES, ELIZABETH DE MATTOS; DUARTE, IOLANDA C.S.; ZAIAT, MARCELO; FORESTI, EUGENIO; VARESCHE, MARIA BERNADETE A.. Desenvolvimento e validação de método para análise de ácidos orgânicos de cadeia curta por CG/FID. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE CROMATOGRAFIA E TÉCNICAS AFINS, 10, 2004, Campos do Jordão. **Livro de Resumos...**p. 153.

AMY, G. L., CHADIK, P. A., CHOWDURY, Z. K. Developing models for predicting trihalomethane formation potencial and kinetics. **Journal of American Water Works Association**, v. 79, n.2, p. 89-96, 1987.

AWWA; APHA; WEF. **Standard methods for the examination of water and waste water**. 20th ed. Baltimore, Maryland: [s.n.], 1998.

BABCOCK, D. B.; SINGER, P. C. Chlorination and coagulation of humic and fulvic acids. **Journal of the American Water Works Association**, v. 71, n. 3, p. 149-152, 1979.

BANSAL, R. C.; DONNET, J. B. e STOEGLI. **Active Carbon**. 1988.

BELLAR, T. A.; LICHTENBERG, J. J.; KRONER, R. C. The occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters. **Journal of American Water Works Association**, v. 66, n. 12, p. 703-706, 1974.

BENEFIELD, L. D.; JUDKINS JR, J. F., WEAD, B. L. **Process chemistry for water and wastewater treatment**. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1982. 510 p.

BLACK, A. P.; CHRISTMAN, R. F. Characteristics of colored surface waters. **Journal of the American Water Works Association**, v. 55, n. 6, p. 753-770, 1963.

BORGES, J. T. **A utilização da técnica MIMS na determinação de trialometanos em águas de abastecimento e a influência do íon brometo, da amônia e de algas na formação desses compostos.** 2002. (Doutorado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

BRASIL. Ministério da Saúde (2004). Portaria nº. 518, de 25 de março de 2004. Diário Oficial [da República Federativa do Brasil], Brasília, 2004.

BUDD, G. C.; HESS, A. F.; SHORNEY-DARBY, H.; NEEMANN, J. J.; SPENCER, C. M.; BELLAMY, J. D.; HARGETTE, P. H. Coagulation applications for new treatment goals. **Journal of American Water Works Association**, v. 96, n. 2, p. 102-113, 2004.

CARDOSO, E. J. B. N (Coord.); TSAI, S. M. (Coord.), NEVES, M. C. P. (Coord.). **Microbiologia do solo.** Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1992. 360 p.

CIOLA, REMOLO. **Introdução à cromatografia gasosa.** São Paulo: Edgard Blucher, Ed. Da Universidade de São Paulo, 1973.

DANIEL, L. A. (Coord.). **Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável.** Rio de Janeiro: Projeto PROSAB/ABES, 2001. 155 p.

DEGANI, A. N., CASS, B., VIEIRA, P. C. Cromatografia um breve ensaio. **Química Nova**, n. 7, 1998.

DE SALVO, M. T. **Redução de precursores de trialometanos por coagulação otimizada.** 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

DI BERNARDO, L. **Métodos e técnicas de tratamento de água.** Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária (ABES), vol 1 e 2, 1993.

DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; CENTURIONE FILHO, P. L. **Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água.** São Carlos: Rima, 2002.

DI BERNARDO, L., DANTAS, A. D. **Métodos e técnicas de tratamento de água.** São Carlos: Rima, vol 1 e 2, 2005.

DUAN, J.; GREGORY, J. Coagulation by hydrolyzing metal salts. **Advances in colloid and interface science**, vol. 100-102, p. 475-502, 2003.

EDWARDS, G. A. & AMIRTHARAJAH, A. Removing color caused by humic acids. **Journal of the American Water Works Association**, v. 77, n. 3, p. 50-57, 1985.

EDZWALD, J. K Coagulation in drinking water treatment: particles, organics and coagulants. **Water Science & Technology**, v. 27, n. 11, p. 21-35, 1993.

EKA CHEMICALS DO BRASIL S.A. Disponível em <<http://www.ekachemicals.com.br>>. Acesso em: 18 de abril de 2007.

EPA. **Method 524.2 - Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry**. [S.I.]: United States Environmental Protection Agency, 1995.

EPA. **Alternative disinfectants and oxidants guidance manual**. [S.I.]: United States Environmental Protection Agency, 1999.

GAFFNEY, J. S. (Ed); MARLEY, N. A. (Ed); CLARK, S. B. (Ed). **Humic and fulvic acids: isolation, structure and environmental role**. Washington DC: American Chemical Society, 1996.

GARCIA-VILLANOVA, R. J.; GARCIA, A. C.; GOMEZ, J. A.; GARCIA, M. P.; ARDANUY, R. Formation, evolution and modeling of trihalomethanes in the drinking water of a town: I. At the municipal treatment utilities. **Water Research**, v. 31, n. 6, p. 1299-1308, 1997.

GLAZE, WILLIAM H.; KOGA, MINORU; CANCELLA, DEVON. Ozonation Byproducts. 2 Improvement of an Aqueous-Phase Derivatization Method for the detection of Formaldehyde and Other Carbony Compounds Formed by the Ozonation of Drinking Water. **Environmental Science and Technology**, v. 23, n. 7, p. 838-847, 1989.

HSU, C.; JENG, W.; CHNG, R.; CHIEN, L.; HAN, B. Estimation of potencial lifetime cancer risks for trihalometanes from consuming chlorinated drinking water in Taiwan. **Environmental Research Section A**, v. 85, p. 77-82, 2001.

Ivancev-Tumbas I, Dalmacija B. Effects of coagulation processes on aldehydes formation in groundwater treated with common oxidative agents. **Water Research**, v. 35, n. 16, p. 3950–3958, 2001.

IPCS (International Programme on Chemical Safety). Disponível em <<http://www.inchem.org>>. Acesso em: 05 de março de 2007.

JANKOWSKA, H.; SWIATKOWSKI, A.; CHOMA, J. **Active carbon**. 1st ed. Warsaw: Simon & Schuster International Group, 1991. 279 p.

KIM, J.; CHUNG, Y.; SHIN, D.; KIM, M.; LEE, Y.; LIM, Y.; LEE, D. Chlorination by-products in surface water treatment process. **Desalination**, v. 15, p. 1-9, 2002.

KOMULAINEN, H. Experimental cancer studies of chlorinated by-products. **Toxicology**, v. 198, n. 1-3, p. 239-248, 2004.

LEE, S. C.; GUO, H.; LAM, S. M. J.; LAU, S. L. A. Multipathway risk assessment on disinfection by-products of drinking water in Hong Kong. **Environmental Research**, v. 94, n. 1, p. 47-56, 2004.

LETTERMAN, R. D.; QUON, J. E.; GEMMEL, R. S. Influence of rapid-mix parameters on flocculation. **Journal of the American Water Works Association**, v. 65, n. 11, p. 716-722, 1973.

MARMO, C. R. **Formação e remoção de trihalometanos em águas de abastecimento tratadas, na pré-oxidação, com cloro livre**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

Masschelein WJ. Unit processes in drinking water treatment. New York: Marcel Dekker Inc., p. 32–65, 1992.

MENDES, C. G. N. **Estudo da coagulação e floculação de águas sintéticas e naturais com turbidez e cor variáveis**. 1990. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1990.

MIDWOOD, R. B.; FELBECK, G. T. Analysis of yellow organic matter from freshwater. **Journal of the American Water Works Association**, v. 60, n. 3, p. 357-366, 1968.

NOGUEIRA, R. F. P.; GUIMARÃES, J. R. Processos oxidativos avançados: uma alternativa para o tratamento de efluentes. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 3, n. 3, p. ,1998.

OTOWA, T.; NOJIMA, Y.; MIYAZAKI, T. Development of KOH activated high surface area carbon and its application to drinking water purification. **Carbon**, v. 35, n. 9, p. 1315-1319, 1997.

PAIM, A. P. S.; SOUZA, J. B.; ADORNO, M. A. T.; MORAES, E. M. Monitoring the trihalometanes present in water after treatment with chlorine under laboratory conditions. **Environmental Monitoring and Assessment**, 2006.

RACZYK-STANISLAWIAK, U., SWIETLIK, J., DABROWSKA, A., NAWROCKI, J. Biodegradability of organic by-products after natural organic matter oxidation with ClO_2 – case study. **Water Research**, v. 38, p. 1044-1054, 2004.

REBHUN, M.; LURIE, M. Control of organic matter by coagulation and floc separation. **Water Science & Technology**, v. 27, n. 11, p. 1-20, 1993.

RIBEIRO, J. T. **Estudo de remoção de precursores de THMs para águas de abastecimento**. 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

RICHARDSON, S., THRUSTON, A., COLLETTE, T., PATTERSON K. S., LYNKS JR., B. V. Chemical by-products of chlorine and alternative disinfectants. **Food Technology**, v. 52, n. 4, p. 58-61, 1998.

RICHARDSON, S., THRUSTON, A., COLLETTE, T. Identification of new drinking water disinfection by-products from ozone, chlorine dioxide, chloramine and chlorine. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 123, p. 95-102, 2000.

RICHTER, C. A.; AZEVEDO NETTO, J. M. **Tratamento de água: tecnologia atualizada**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 1991. 332 p.

ROOK, J. J. Formation of haloforms during chlorination of natural waters. **Water Treatment and Examination**, v. 23, p. 234-243, 1974.

SALAME, I. I.; BANDOSZ, T. J. Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 264, n.2, p. 307-312, 2003.

SANTOS, Bruno Vicente de Azevedo Pereira dos. **Formação e remoção de trihalometanos em ETA utilizando permanganato de potássio na pré-oxidação**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

SERODES, J.; RODRIGUEZ, M.; LI, H.; BOUCHARD, C. Occurrence of THMs and HAAs in experimental chlorinated waters of the Quebec City Area (Canada). **Chemosphere**, v. 51, n. 4, p. 253-263, 2003.

SINGER, P. C. Substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products. **Water Science & Technology**, v. 40, n. 9, p. 25-30, 1999.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. New York: Academic Press, 1995. 267 p.

THURMAN, E. M. **Organic geochemistry of natural waters**. Hingham, MA: Martinus Nijhoff/Dr W. Junk Publishers, 1985.

TOMINAGA, M. Y.; MIDIO, A. F. Exposição humana a s presentes em água tratada. **Revista de Saúde Pública**, v. 33, n. 4, p. 413-421, 1999.

WERDEHOFF, K. S.; SINGER, P. C. Chlorine dioxide effects on THMFP, TOXFP and the formation of inorganic by-products. **Journal of American Water Works Association**, v. 79, n.9, p. 107-110, 1987.

WESTERHOFF, P.; CHAO, P.; MASH, H. Reactivity of natural organic matter with aqueous chlorine and bromine. **Water Research**, v. 38, n. 6, p. 1502-1513, 2004.

WHITE, D. M.; GARLAND, D. S.; NARR, J.; WOOLARD, C. R. Natural organic matter and DBP formation potencial in Alaskan water supplies. **Water Research**, v. 37, n. 4, p. 939-947, 2003.

YOON, J.; CHOI, Y.; CHO, S.; LEE, D. Low trihalomethane formation in Korean drinking water. **Science of Total Environmental**, n. 302, p. 157-166, 2003.

ANEXOS

**ANEXO I - RESULTADOS DE TRIALOMETANOS, ALDEÍDOS E ÁCIDOS
ORGÂNICOS PARA OS ENSAIOS DE OXIDAÇÃO, VARIANDO-SE A
CONCENTRAÇÃO DE DIÓXIDO DE CLORO, ÁCIDOS HÚMICOS E ÍONS
BROMETO**

Tabela 5.5 Resultados de THM para ensaios de oxidação em amostras com 2,5 mg/L de ácidos húmicos, sem presença de íons brometo, com dióxido de cloro em concentrações variáveis

Reator	Amostra	Dióxido de Cloro (mg/L)	Tempo de Contato (h)	Trihalometanos (µg/L)				
				Clorofórmio	Bromodiclorometano	Clorodibromometano	Bromofórmio	Total
1	1	2,5	1	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			12	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			24	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
2	2	5,0	1	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			12	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			24	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
3	3	10,0	1	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			12	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			24	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.

a.l.d.: abaixo do limite de detecção

Tabela 5.6 Resultados de THM para ensaios de oxidação em amostras com concentrações variáveis de ácidos húmicos e sem presença de íons brometo, com dióxido de cloro na concentração de 2,5 mg/L

Reator	Amostra	Ácido Húmico (mg/L)	Tempo de Contato (h)	Trihalometanos (µg/L)				
				Clorofórmio	Bromodiclorometano	Clorodibromometano	Bromofórmio	Total
1	1	2,5	1	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			12	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			24	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
4	4	5,0	1	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			12	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			24	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
5	5	10,0	1	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			12	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			24	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.

a.l.d.: abaixo do limite de detecção

Tabela 5.7 Resultados de THM para ensaios de oxidação em amostras com 2,5 mg/L de ácidos húmicos e concentrações variáveis de íons brometo, com dióxido de cloro na concentração de 2,5 mg/L

Reator	Amostra	Íons Brometos (mg/L)	Tempo de Contato (h)	Trihalometanos (µg/L)				
				Clorofórmio	Bromodiclorometano	Clorodibromometano	Bromofórmio	Total
6	6	0,5	1	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			12	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			24	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
7	7	1,0	1	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			12	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			24	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
8	8	3,0	1	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			12	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			24	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.

a.l.d.: abaixo do limite de detecção

Tabela 5.8 Resultados de THM para ensaios de oxidação em amostras com 2,5 mg/L de ácidos húmicos e sem a presença de íons brometo, com dióxido de cloro na concentração de 2,5 mg/L, seguido de oxidação com cloro livre em concentrações variáveis, com tempo de contato de 30 min

Reator	Amostra	Cloro Livre (mg/L)	Tempo de Contato (h)	Trihalometanos (µg/L)				
				Clorofórmio	Bromodiclorometano	Clorodibromometano	Bromofórmio	Total
9	9	5,0	1	10,84	4,88	a.l.d.	a.l.d.	15,72
			12	38,13	8,94	a.l.d.	a.l.d.	47,07
			24	31,85	11,68	a.l.d.	a.l.d.	43,53
10	10	7,5	1	21,82	6,16	a.l.d.	a.l.d.	27,98
			12	34,82	9,32	a.l.d.	a.l.d.	44,14
			24	35,11	8,84	a.l.d.	a.l.d.	43,95
11	11	10,0	1	59,63	2,38	a.l.d.	a.l.d.	62,01
			12	68,10	4,26	a.l.d.	a.l.d.	72,36
			24	73,97	3,04	a.l.d.	a.l.d.	77,01

a.l.d.: abaixo do limite de detecção

Tabela 5.9 Resultados de THM para ensaios de oxidação em amostras com 2,5 mg/L de ácidos húmicos e concentrações variáveis de íons brometo, com dióxido de cloro na concentração de 2,5 mg/L, seguido de oxidação com cloro livre na concentração de 10,0 mg/L, com tempo de contato de 60 min

Reator	Amostra	Íons Brometos (mg/L)	Tempo de Contato (h)	Trihalometanos (µg/L)				
				Clorofórmio	Bromodiclorometano	Clorodibromometano	Bromofórmio	Total
12	12	0,5	1	5,07	28,83	59,12	31,35	124,37
			12	a.l.d.	32,74	77,27	40,41	150,42
			24	a.l.d.	31,72	76,31	37,37	145,40
13	13	1,0	1	0,23	18,22	71,91	74,26	164,62
			12	22,24	21,62	84,00	82,87	210,73
			24	a.l.d.	19,70	81,85	85,98	187,53
14	14	3,0	1	8,64	1,37	42,35	172,80	225,16
			12	8,84	4,64	54,04	181,23	248,75
			24	a.l.d.	7,86	59,01	194,77	261,64

a.l.d.: abaixo do limite de detecção

Tabela 5.10 Resultados de aldeídos para ensaios de oxidação em amostras com 2,5 mg/L de ácidos húmicos, sem presença de íons brometo, com dióxido de cloro em concentrações variáveis

Reator	Amostra	Dióxido de Cloro (mg/L)	Tempo de Contato (h)	Aldeídos (µg/L)				
				Formaldeído	Acetaldeído	Glioxal	Metilglioxal	Total
1	1	2,5	1	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			12	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			24	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
2	2	5,0	1	a.l.d.	a.l.d.	4,70	10,44	15,14
			12	a.l.d.	a.l.d.	3,79	6,82	10,61
			24	a.l.d.	a.l.d.	3,02	4,47	7,49
3	3	10,0	1	a.l.d.	a.l.d.	11,43	9,02	20,45
			12	a.l.d.	a.l.d.	6,93	5,52	12,45
			24	a.l.d.	a.l.d.	3,19	2,44	5,63

a.l.d.: abaixo do limite de detecção

Tabela 5.11 Resultados de aldeídos para ensaios de oxidação em amostras com concentrações variáveis de ácidos húmicos e sem presença de íons brometo, com dióxido de cloro na concentração de 2,5 mg/L

Reator	Amostra	Ácido Húmico (mg/L)	Tempo de Contato (h)	Aldeídos (µg/L)				
				Formaldeído	Acetaldeído	Glioxal	Metilglioxal	Total
1	1	2,5	1	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			12	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			24	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
4	4	5,0	1	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			12	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			24	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
5	5	10,0	1	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			12	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			24	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.

a.l.d.: abaixo do limite de detecção

Tabela 5.12 Resultados de aldeídos para ensaios de oxidação em amostras com 2,5 mg/L de ácidos húmicos e concentrações variáveis de íons brometo, com dióxido de cloro na concentração de 2,5 mg/L

Reator	Amostra	Íons Brometos (mg/L)	Tempo de Contato (h)	Aldeídos (µg/L)				
				Formaldeído	Acetaldeído	Glioxal	Metilglioxal	Total
6	6	0,5	1	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			12	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			24	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
7	7	1,0	1	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			12	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			24	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
8	8	3,0	1	14,40	12,74	20,02	a.l.d.	47,16
			12	12,91	5,17	14,39	a.l.d.	32,47
			24	7,60	3,01	4,89	a.l.d.	15,50

a.l.d.: abaixo do limite de detecção

Tabela 5.13 Resultados de aldeídos para ensaios de oxidação em amostras com 2,5 mg/L de ácidos húmicos e sem a presença de íons brometo, com dióxido de cloro na concentração de 2,5 mg/L, seguido de oxidação com cloro livre em concentrações variáveis, com tempo de contato de 30 min

Reator	Amostra	Cloro Livre (mg/L)	Tempo de Contato (h)	Aldeídos (µg/L)				
				Formaldeído	Acetaldeído	Glioxal	Metilglioxal	Total
9	9	5,0	1	a.l.d.	a.l.d.	3,91	3,43	7,34
			12	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			24	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
10	10	7,5	1	a.l.d.	a.l.d.	4,94	4,83	9,77
			12	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			24	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
11	11	10,0	1	a.l.d.	a.l.d.	7,07	15,26	22,33
			12	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			24	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.

a.l.d.: abaixo do limite de detecção

Tabela 5.14 Resultados de aldeídos para ensaios de oxidação em amostras com 2,5 mg/L de ácidos húmicos e concentrações variáveis de íons brometo, com dióxido de cloro na concentração de 2,5 mg/L, seguido de oxidação com cloro livre na concentração de 10,0 mg/L, com tempo de contato de 60 min

Reator	Amostra	Íons Brometos (mg/L)	Tempo de Contato (h)	Aldeídos (µg/L)				
				Formaldeído	Acetaldeído	Glioxal	Metilglioxal	Total
12	12	0,5	1	a.l.d.	a.l.d.	13,87	22,60	36,47
			12	a.l.d.	a.l.d.	5,95	3,85	9,8
			24	a.l.d.	a.l.d.	4,16	a.l.d.	4,16
13	13	1,0	1	a.l.d.	a.l.d.	13,10	17,09	30,19
			12	a.l.d.	a.l.d.	6,83	14,64	21,47
			24	a.l.d.	a.l.d.	6,23	7,25	13,48
14	14	3,0	1	a.l.d.	a.l.d.	4,60	24,42	29,02
			12	a.l.d.	a.l.d.	4,58	19,12	23,70
			24	a.l.d.	a.l.d.	4,54	1,81	6,35

a.l.d.: abaixo do limite de detecção

Tabela 5.15 Resultados de ácidos orgânicos para ensaios de oxidação em amostras com 2,5 mg/L de ácidos húmicos, sem presença de íons brometo, com dióxido de cloro em concentrações variáveis

Reator	Amostra	Dióxido de Cloro (mg/L)	Tempo de Contato (h)	Ácidos Orgânicos (µg/L)							
				Ácido Acético	Ácido Propiônico	Ácido Isobutírico	Ácido Butírico	Ácido Isovalérico	Ácido Valérico	Ácido Capróico	Total
1	1	2,5	1	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			12	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			24	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
2	2	5,0	1	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			12	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			24	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
3	3	10,0	1	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			12	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			24	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.

a.l.d.: abaixo do limite de detecção

Tabela 5.16 Resultados de ácidos orgânicos para ensaios de oxidação em amostras com concentrações variáveis de ácidos húmicos e sem presença de íons brometo, com dióxido de cloro na concentração de 2,5 mg/L

Reator	Amostra	Dióxido de Cloro (mg/L)	Tempo de Contato (h)	Ácidos Orgânicos (µg/L)							
				Ácido Acético	Ácido Propiônico	Ácido Isobutírico	Ácido Butírico	Ácido Isovalérico	Ácido Valérico	Ácido Capróico	Total
1	1	2,5	1	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			12	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			24	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
4	4	5,0	1	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			12	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			24	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
5	5	10,0	1	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			12	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			24	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.

a.l.d.: abaixo do limite de detecção

Tabela 5.17 Resultados de ácidos orgânicos para ensaios de oxidação em amostras com 2,5 mg/L de ácidos húmicos e concentrações variáveis de íons brometo, com dióxido de cloro na concentração de 2,5 mg/L

Reator	Amostra	Dióxido de Cloro (mg/L)	Tempo de Contato (h)	Ácidos Orgânicos (µg/L)							
				Acido Acético	Acido Propiônico	Acido Isobutírico	Acido Butírico	Acido Isovalérico	Acido Valérico	Acido Capróico	Total
6	6	0,5	1	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			12	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			24	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
7	7	1,0	1	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			12	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			24	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
8	8	3,0	1	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			12	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			24	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.

a.l.d.: abaixo do limite de detecção

Tabela 5.18 Resultados de ácidos orgânicos para ensaios de oxidação em amostras com 2,5 mg/L de ácidos húmicos e sem a presença de íons brometo, com dióxido de cloro na concentração de 2,5 mg/L, seguido de oxidação com cloro livre em concentrações variáveis, com tempo de contato de 30 min

Reator	Amostra	Dióxido de Cloro (mg/L)	Tempo de Contato (h)	Ácidos Orgânicos (µg/L)							
				Acido Acético	Acido Propiônico	Acido Isobutírico	Acido Butírico	Acido Isovalérico	Acido Valérico	Acido Capróico	Total
9	9	5,0	1	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			12	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			24	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
10	10	7,5	1	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			12	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			24	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
11	11	10,0	1	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			12	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			24	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.

a.l.d.: abaixo do limite de detecção

Tabela 5.19 Resultados de ácidos orgânicos para ensaios de oxidação em amostras com 2,5 mg/L de ácidos húmicos e concentrações variáveis de íons brometo, com dióxido de cloro na concentração de 2,5 mg/L, seguido de oxidação com cloro livre na concentração de 10,0 mg/L, com tempo de contato de 60 min

Reator	Amostra	Dióxido de Cloro (mg/L)	Tempo de Contato (h)	Ácidos Orgânicos (µg/L)							
				Ácido Acético	Ácido Propiônico	Ácido Isobutírico	Ácido Butírico	Ácido Isovalérico	Ácido Valérico	Ácido Capróico	Total
12	12	0,5	1	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			12	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			24	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
13	13	1,0	1	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			12	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			24	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
14	14	3,0	1	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			12	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
			24	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.

a.l.d.: abaixo do limite de detecção

ANEXO II - RESULTADOS DOS ENSAIOS DE “JAR-TEST” – PRIMEIRA FASE: DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS ÓTIMOS DE TRATAMENTO

Tabela 5.27 Resultados dos ensaios de “jar-test” – primeira fase: definição dos parâmetros ótimos de tratamento para as condições da amostra 14 – ácidos húmicos = 2,5 mg/L; íons brometo = 3,0 mg/L; dióxido de cloro = 2,5 mg/L; cloro livre = 10,0 mg/L

Ensaio	Jarro	Dosagem (mg/L)		pH		cor aparente		turbidez		remoção (%)	
		CAP	sulfato de alumínio	ajustado	coagulação	inicial	final	inicial	final	cor aparente	turbidez
1	1	10	15,0	6,04	6,36	48	1	5,72	0,47	97,92	91,78
	2			6,54	6,40	80	2	6,82	0,56	97,50	91,79
	3			7,04	6,54	71	1	5,78	0,27	98,59	95,33
	4			7,49	6,77	35	1	3,34	0,41	97,14	87,72
	5			7,97	6,95	14	2	3,18	0,52	85,71	83,65
	6			8,43	7,48	12	1	3,05	0,37	91,67	87,87
2	1		25,0	6,05	6,23	71	5	5,36	0,69	92,96	87,13
	2			6,56	6,48	70	12	5,95	0,74	82,86	87,56
	3			7,01	6,60	69	16	6,02	0,39	76,81	93,52
	4			7,41	6,62	80	4	6,47	0,41	95,00	93,66
	5			7,99	6,98	49	3	3,87	0,60	93,88	84,50
	6			8,48	7,58	72	4	4,93	0,67	94,44	86,41
3	1		40,0	5,98	5,91	53	2	5,20	0,53	96,23	89,81
	2			6,56	5,90	51	2	5,90	0,51	96,08	91,36
	3			6,99	6,37	67	10	6,03	0,48	85,07	92,04
	4			7,48	6,34	44	1	6,36	0,47	97,73	92,61
	5			8,01	6,57	48	2	4,23	0,36	95,83	91,49
	6			8,48	7,07	51	9	4,93	0,98	82,35	80,12

Tabela 5.27 Resultados dos ensaios de “jar-test” – primeira fase: definição dos parâmetros ótimos de tratamento para as condições da amostra 14 – ácidos húmicos = 2,5 mg/L; íons brometo = 3,0 mg/L; dióxido de cloro = 2,5 mg/L; cloro livre = 10,0 mg/L (continuação)

Ensaio	Jarro	Dosagem (mg/L)		pH		cor aparente		turbidez		remoção (%)	
		CAP	sulfato de alumínio	ajustado	coagulação	inicial	final	inicial	final	cor aparente	turbidez
4	1	20	15,0	5,93	6,46	147	13	11,40	0,80	91,16	92,98
	2			6,47	6,58	133	16	11,50	0,65	87,97	94,35
	3			7,05	6,68	138	7	10,80	0,60	94,93	94,44
	4			7,47	6,62	134	6	9,37	0,47	95,52	94,98
	5			7,99	7,13	252	12	42,50	2,36	95,24	94,45
	6			8,46	8,07	446	41	31,80	3,34	90,81	89,50
5	1		25,0	5,96	6,14	175	18	11,60	0,71	89,71	93,88
	2			6,48	6,34	162	2	10,80	0,57	98,77	94,72
	3			7,05	6,49	152	1	9,51	0,50	99,34	94,74
	4			7,47	6,53	138	1	9,66	0,51	99,28	94,72
	5			7,99	6,99	108	18	7,46	0,87	83,33	88,34
	6			8,49	7,95	155	11	11,40	0,62	92,90	94,56
6	1		40,0	6,04	5,64	184	12	10,90	0,38	93,48	96,51
	2			6,48	5,92	195	14	12,40	0,39	92,82	96,85
	3			7,04	6,17	158	12	37,20	0,64	92,41	98,28
	4			7,48	6,18	378	2	24,40	0,40	99,47	98,36
	5			7,98	6,40	167	6	9,59	0,34	96,41	96,45
	6			8,51	7,73	169	12	11,80	0,92	92,90	92,20

Tabela 5.27 Resultados dos ensaios de “jar-test” – primeira fase: definição dos parâmetros ótimos de tratamento para as condições da amostra 14 – ácidos húmicos = 2,5 mg/L; íons brometo = 3,0 mg/L; dióxido de cloro = 2,5 mg/L; cloro livre = 10,0 mg/L (continuação)

Ensaio	Jarro	Dosagem (mg/L)		pH		cor aparente		turbidez		remoção (%)	
		CAP	sulfato de alumínio	ajustado	coagulação	inicial	final	inicial	final	cor aparente	turbidez
7	1	30	15,0	5,97	6,44	389	8	27,10	0,91	97,94	96,64
	2			6,52	6,50	222	34	71,00	2,35	84,68	96,69
	3			7,01	6,68	462	8	31,60	1,32	98,27	95,82
	4			7,51	6,96	86	1	5,68	0,15	98,84	97,36
	5			7,99	7,06	332	30	22,10	1,44	90,96	93,48
	6			8,53	8,35	242	21	15,90	1,76	91,32	88,93
8	1		25,0	6,05	6,48	236	11	18,92	0,81	95,34	95,72
	2			6,50	6,93	302	35	20,80	1,93	88,41	90,72
	3			6,71	6,76	596	4	76,80	1,40	99,33	98,18
	4			7,52	6,96	1000	23	149,6	2,98	97,70	98,01
	5			7,95	6,83	976	38	164,4	4,20	96,11	97,45
	6			8,40	6,70	1824	31	143,2	2,63	98,30	98,16
9	1		40,0	5,97	5,63	288	4	22,60	0,75	98,61	96,68
	2			6,53	6,43	276	3	26,70	0,74	98,91	97,23
	3			6,97	6,70	378	4	29,80	0,47	98,94	98,42
	4			7,53	6,95	178	1	64,40	0,12	99,44	98,88
	5			8,02	9,48	178	11	69,00	0,82	93,82	98,81
	6			8,53	10,42	268	9	20,20	1,13	96,64	94,41

Tabela 5.27 Resultados dos ensaios de “jar-test” – primeira fase: definição dos parâmetros ótimos de tratamento para as condições da amostra 14 – ácidos húmicos = 2,5 mg/L; íons brometo = 3,0 mg/L; dióxido de cloro = 2,5 mg/L; cloro livre = 10,0 mg/L (continuação)

Ensaio	Jarro	Dosagem (mg/L)		pH		cor aparente		turbidez		remoção (%)	
		CAP	sulfato de alumínio	ajustado	coagulação	inicial	final	inicial	final	cor aparente	turbidez
10	1	50	15,0	6,05	5,05	484	97	65,20	7,99	79,96	87,75
	2			6,50	6,66	342	11	41,10	1,03	96,78	97,49
	3			6,96	6,92	228	3	72,80	1,80	98,68	97,53
	4			7,50	6,64	406	1	114,0	2,01	99,75	98,24
	5			8,01	7,70	350	31	151,0	2,85	91,14	98,11
	6			8,51	7,47	360	12	38,10	2,18	96,67	94,28
11	1		25,0	6,01	6,22	433	18	28,30	1,02	95,84	96,40
	2			6,53	6,74	447	47	28,60	0,71	89,49	97,52
	3			6,93	6,77	378	11	28,40	0,84	97,09	97,04
	4			7,52	6,90	406	4	94,60	0,88	99,01	99,07
	5			8,06	6,80	290	8	21,70	0,72	97,24	96,68
	6			8,52	6,67	445	5	32,50	0,67	98,88	97,94
12	1		40,0	6,03	5,95	407	2	27,40	0,47	99,51	98,28
	2			6,48	6,40	395	2	27,20	0,67	99,49	97,54
	3			7,09	6,64	385	29	25,60	2,08	92,47	91,88
	4			7,52	6,78	412	12	26,00	0,85	97,09	96,73
	5			7,99	6,89	322	1	21,90	0,85	99,69	96,12
	6			8,52	6,97	360	0,7	87,90	0,45	99,81	99,49

Tabela 5.27 Resultados dos ensaios de “jar-test” – primeira fase: definição dos parâmetros ótimos de tratamento para as condições da amostra 14 – ácidos húmicos = 2,5 mg/L; íons brometo = 3,0 mg/L; dióxido de cloro = 2,5 mg/L; cloro livre = 10,0 mg/L (continuação)

Ensaio	Jarro	Dosagem (mg/L)		pH		cor aparente		turbidez		remoção (%)	
		CAP	sulfato de alumínio	ajustado	coagulação	inicial	final	inicial	final	cor aparente	turbidez
13	1	100	15,0	5,99	6,82	785	18	62,50	2,14	97,71	96,58
	2			6,50	6,93	755	56	56,40	3,62	92,58	93,58
	3			6,96	6,81	765	24	40,50	3,20	96,86	92,10
	4			7,50	6,70	660	52	59,00	3,20	92,12	94,58
	5			8,00	7,42	660	76	35,00	6,41	88,48	81,69
	6			8,50	7,55	735	102	132,0	6,74	86,12	94,89
14	1		25,0	5,98	6,20	785	1	63,40	0,73	99,87	98,85
	2			6,52	6,73	755	14	57,20	1,08	98,15	98,11
	3			6,98	6,77	765	20	41,50	1,14	97,39	97,25
	4			7,50	6,92	660	17	58,00	1,28	97,42	97,79
	5			8,00	6,80	660	1	22,10	1,14	99,85	94,84
	6			8,50	6,65	735	28	122,0	1,54	96,19	98,74
15	1		40,0	5,97	5,83	2575	13	186,0	2,60	99,50	98,60
	2			6,54	6,69	1600	4	117,0	1,56	99,75	98,67
	3			6,95	6,92	160	25	11,80	2,74	84,38	76,78
	4			7,49	6,88	715	4	54,50	2,47	99,44	95,47
	5			8,06	7,45	207	1	14,90	2,06	99,52	86,17
	6			8,47	6,71	620	26	50,00	2,03	95,81	95,94

Tabela 5.27 Resultados dos ensaios de “jar-test” – primeira fase: definição dos parâmetros ótimos de tratamento para as condições da amostra 14 – ácidos húmicos = 2,5 mg/L; íons brometo = 3,0 mg/L; dióxido de cloro = 2,5 mg/L; cloro livre = 10,0 mg/L (continuação)

Ensaio	Jarro	Dosagem (mg/L)		pH		cor aparente		turbidez		remoção (%)	
		CAP	sulfato de alumínio	ajustado	coagulação	inicial	final	inicial	final	cor aparente	turbidez
16	1	150	15,0	6,00	4,09	1230	36	69,00	3,47	97,07	94,97
	2			6,51	6,92	1080	202	73,50	14,3	81,30	80,54
	3			7,08	6,68	329	109	24,40	9,10	66,87	62,70
	4			7,53	6,58	745	174	57,00	12,8	76,64	77,54
	5			8,01	7,66	414	51	30,20	5,23	87,68	82,68
	6			8,49	8,41	279	6	20,10	1,10	97,85	94,53
17	1		25,0	5,99	5,85	1275	12	100,5	1,44	99,06	98,57
	2			6,55	6,76	1510	25	124,5	3,75	98,34	96,99
	3			6,80	6,90	1745	54	134,5	4,84	96,91	96,40
	4			7,52	6,87	497	62	47,40	4,75	87,53	89,98
	5			8,04	6,61	353	14	24,60	2,32	96,03	90,57
	6			8,50	7,50	362	10	24,40	3,44	97,24	85,90
18	1		40,0	5,99	5,25	700	9	43,45	1,01	98,71	97,68
	2			6,49	6,87	570	5	42,50	1,00	99,12	97,65
	3			6,98	6,73	535	6	37,45	0,81	98,88	97,84
	4			7,48	6,94	1115	8	78,50	1,00	99,28	98,73
	5			8,01	6,83	404	14	28,80	1,72	96,53	94,03
	6			8,51	6,75	409	14	33,80	1,28	96,58	96,21
	6			5,99	5,25	700	9	43,45	1,01	98,71	97,68

Tabela 5.28 Resultados dos ensaios de “jar-test” – primeira fase: definição dos parâmetros ótimos de tratamento para as condições da amostra 8 – ácidos húmicos = 2,5 mg/L; íons brometo = 3,0 mg/L; dióxido de cloro = 2,5 mg/L

Ensaio	Jarro	Dosagem (mg/L)		pH		cor aparente		turbidez		remoção (%)	
		CAP	sulfato de alumínio	ajustado	coagulação	inicial	final	inicial	final	cor aparente	turbidez
19	1	10	15,0	5,98	7,19	122	a.l.d	8,62	0,39	n.a.	95,48
	2			6,51	7,08	97	a.l.d	8,04	0,53	n.a.	93,41
	3			7,04	7,27	125	a.l.d	9,33	0,15	n.a.	98,39
	4			7,56	7,34	124	a.l.d	8,27	0,48	n.a.	94,20
	5			8,04	7,46	120	a.l.d	8,22	0,29	n.a.	96,47
	6			8,50	7,55	137	a.l.d	8,73	1,58	n.a.	81,90
20	1		25,0	6,03	6,30	57	a.l.d	8,46	0,24	n.a.	97,16
	2			6,49	6,58	35	a.l.d	7,60	0,21	n.a.	97,24
	3			7,01	7,12	60	a.l.d	9,08	0,85	n.a.	90,64
	4			7,50	7,04	52	a.l.d	9,38	0,32	n.a.	96,59
	5			8,03	7,15	55	a.l.d	8,93	0,47	n.a.	94,74
	6			8,50	7,28	50	a.l.d	7,87	0,67	n.a.	91,49
21	1		40,0	6,04	5,86	55	a.l.d	10,30	0,42	n.a.	95,92
	2			6,53	6,30	60	a.l.d	10,60	0,31	n.a.	97,08
	3			7,02	6,57	65	a.l.d	9,86	0,38	n.a.	96,15
	4			7,56	7,15	84	a.l.d	9,52	0,64	n.a.	93,28
	5			7,98	7,09	35	a.l.d	7,70	0,30	n.a.	96,10
	6			8,52	6,99	376	a.l.d	31,90	0,69	n.a.	97,84

a.l.d.: abaixo do limite de detecção do equipamento

n.a.: não avaliado

Tabela 5.28 Resultados dos ensaios de “jar-test” – primeira fase: definição dos parâmetros ótimos de tratamento para as condições da amostra 8 – ácidos húmicos = 2,5 mg/L; íons brometo = 3,0 mg/L; dióxido de cloro = 2,5 mg/L (continuação)

Ensaio	Jarro	Dosagem (mg/L)		pH		cor aparente		turbidez		remoção (%)	
		CAP	sulfato de alumínio	ajustado	coagulação	inicial	final	inicial	final	cor aparente	turbidez
22	1	20	15,0	5,98	7,03	188	a.l.d	17,50	0,76	n.a.	95,66
	2			6,53	7,17	192	a.l.d	16,70	0,80	n.a.	95,21
	3			6,99	7,24	215	a.l.d	18,60	0,84	n.a.	95,48
	4			7,53	7,32	183	a.l.d	16,90	0,93	n.a.	94,50
	5			8,05	7,42	242	a.l.d	20,30	0,88	n.a.	95,67
	6			8,51	7,49	269	a.l.d	21,80	0,81	n.a.	96,28
23	1		25,0	6,03	6,58	240	20	14,50	0,63	91,67	95,66
	2			6,51	7,16	224	1	13,50	0,54	99,55	96,00
	3			6,99	6,98	379	20	23,50	0,84	94,72	96,43
	4			7,50	7,16	336	18	23,00	0,79	94,64	96,57
	5			8,05	7,29	272	24	20,00	1,02	91,18	94,90
	6			8,52	7,36	279	13	16,80	0,73	95,34	95,65
24	1		40,0	6,03	6,53	258	7	17,70	0,82	97,29	95,37
	2			6,48	6,61	494	11	33,90	0,56	97,77	98,35
	3			7,05	7,21	852	11	55,90	0,68	98,71	98,78
	4			7,53	7,18	259	1	15,30	0,15	99,61	99,02
	5			8,01	7,26	413	7	28,00	0,70	98,31	97,50
	6			8,52	7,26	252	9	16,00	1,10	96,43	93,13

a.l.d.: abaixo do limite de detecção do equipamento

n.a.: não avaliado

Tabela 5.28 Resultados dos ensaios de “jar-test” – primeira fase: definição dos parâmetros ótimos de tratamento para as condições da amostra 8 – ácidos húmicos = 2,5 mg/L; íons brometo = 3,0 mg/L; dióxido de cloro = 2,5 mg/L (continuação)

Ensaio	Jarro	Dosagem (mg/L)		pH		cor aparente		turbidez		remoção (%)	
		CAP	sulfato de alumínio	ajustado	coagulação	inicial	final	inicial	final	cor aparente	turbidez
25	1	30	15,0	5,99	7,03	358	11	23,40	0,52	96,93	97,78
	2			6,49	7,04	1332	13	97,50	1,33	99,02	98,64
	3			6,99	7,02	962	21	66,00	0,90	97,82	98,64
	4			7,52	7,25	328	15	22,40	1,58	95,43	92,95
	5			8,02	7,37	325	33	22,90	2,30	89,85	89,96
	6			8,48	7,52	318	10	20,10	2,00	96,86	90,05
26	1		25,0	6,01	7,05	335	10	20,30	0,25	97,01	98,77
	2			6,49	7,12	490	7	38,10	0,42	98,57	98,90
	3			6,99	7,11	338	3	23,00	0,93	99,11	95,96
	4			7,49	7,00	1260	9	81,90	0,89	99,29	98,91
	5			8,03	7,21	835	16	55,10	0,63	98,08	98,86
	6			8,51	7,25	408	27	28,50	1,36	93,38	95,23
27	1		40,0	5,98	6,35	330	8	22,70	0,44	97,58	98,06
	2			6,53	6,50	445	9	28,00	0,74	97,98	97,36
	3			7,03	6,58	615	7	41,50	0,39	98,86	99,06
	4			7,55	7,16	550	4	38,60	0,33	99,27	99,15
	5			7,99	7,07	540	4	29,30	0,75	99,26	97,44
	6			8,49	7,01	270	17	20,70	0,87	93,70	95,80

a.l.d.: abaixo do limite de detecção do equipamento

n.a.: não avaliado

Tabela 5.28 Resultados dos ensaios de “jar-test” – primeira fase: definição dos parâmetros ótimos de tratamento para as condições da amostra 8 – ácidos húmicos = 2,5 mg/L; íons brometo = 3,0 mg/L; dióxido de cloro = 2,5 mg/L (continuação)

Ensaio	Jarro	Dosagem (mg/L)		pH		cor aparente		turbidez		remoção (%)	
		CAP	sulfato de alumínio	ajustado	coagulação	inicial	final	inicial	final	cor aparente	turbidez
28	1	50	15,0	6,00	7,35	450	a.l.d	34,55	0,91	n.a.	97,37
	2			6,48	7,24	700	a.l.d	50,50	1,18	n.a.	97,66
	3			7,03	7,24	895	a.l.d	70,00	1,25	n.a.	98,21
	4			7,50	7,35	585	a.l.d	37,55	0,89	n.a.	97,63
	5			8,02	7,43	890	a.l.d	59,50	1,53	n.a.	97,43
	6			8,48	7,53	1340	a.l.d	94,00	2,57	n.a.	97,27
29	1		25,0	6,01	6,41	426	a.l.d	36,70	0,40	n.a.	98,91
	2			6,50	6,80	454	a.l.d	43,20	0,54	n.a.	98,75
	3			7,00	6,97	665	a.l.d	72,10	1,09	n.a.	98,49
	4			7,48	7,22	880	a.l.d	93,30	0,62	n.a.	99,34
	5			8,03	7,12	333	a.l.d	31,30	0,41	n.a.	98,69
	6			8,51	7,40	399	a.l.d	34,30	0,54	n.a.	98,43
30	1		40,0	5,99	6,46	343	a.l.d	31,30	0,41	n.a.	98,69
	2			6,51	6,55	396	a.l.d	34,30	0,49	n.a.	98,57
	3			6,99	6,64	1145	a.l.d	119,0	0,78	n.a.	99,34
	4			7,53	7,12	700	a.l.d	94,60	0,65	n.a.	99,31
	5			8,03	7,02	319	a.l.d	27,80	0,21	n.a.	99,24
	6			8,40	7,05	324	a.l.d	28,90	0,17	n.a.	99,41

a.l.d.: abaixo do limite de detecção do equipamento

n.a.: não avaliado

Tabela 5.28 Resultados dos ensaios de “jar-test” – primeira fase: definição dos parâmetros ótimos de tratamento para as condições da amostra 8 – ácidos húmicos = 2,5 mg/L; íons brometo = 3,0 mg/L; dióxido de cloro = 2,5 mg/L (continuação)

Ensaio	Jarro	Dosagem (mg/L)		pH		cor aparente		turbidez		remoção (%)	
		CAP	sulfato de alumínio	ajustado	coagulação	inicial	final	inicial	final	cor aparente	turbidez
31	1	100	15,0	5,99	7,55	895	118	57,00	8,05	86,82	85,88
	2			6,51	7,28	790	110	59,50	8,05	86,08	86,47
	3			6,99	7,25	955	84	65,00	5,23	91,20	91,95
	4			7,48	7,43	920	96	60,50	6,40	89,57	89,42
	5			8,02	7,51	765	152	63,00	10,1	80,13	83,97
	6			8,52	7,61	930	170	71,00	11,2	81,72	84,23
32	1		25,0	5,98	7,27	765	9	51,50	0,72	98,82	98,60
	2			6,51	7,25	785	17	62,00	1,31	97,83	97,89
	3			6,99	7,05	660	41	45,15	2,49	93,79	94,49
	4			7,52	7,24	415	8	27,40	0,92	98,07	96,64
	5			8,03	7,30	660	11	42,70	1,19	98,33	97,21
	6			8,49	7,39	840	15	62,50	0,98	98,21	98,43
33	1		40,0	5,98	5,92	620	8	51,50	1,00	98,71	98,06
	2			6,50	6,14	520	20	42,10	0,80	96,15	98,10
	3			7,01	6,60	545	15	35,25	1,44	97,25	95,91
	4			7,53	7,12	625	14	46,90	0,96	97,76	97,95
	5			8,01	7,02	705	42	51,00	2,16	94,04	95,76
	6			8,50	7,16	735	12	45,25	1,23	98,37	97,28

a.l.d.: abaixo do limite de detecção do equipamento

n.a.: não avaliado

Tabela 5.28 Resultados dos ensaios de “jar-test” – primeira fase: definição dos parâmetros ótimos de tratamento para as condições da amostra 8 – ácidos húmicos = 2,5 mg/L; íons brometo = 3,0 mg/L; dióxido de cloro = 2,5 mg/L (continuação)

Ensaio	Jarro	Dosagem (mg/L)		pH		cor aparente		turbidez		remoção (%)	
		CAP	sulfato de alumínio	ajustado	coagulação	inicial	final	inicial	final	cor aparente	turbidez
34	1	150	15,0	5,98	7,22	1195	257	88,50	17,9	78,49	79,77
	2			6,51	7,24	1285	266	87,50	18,4	79,30	78,97
	3			7,01	7,20	1085	259	77,00	17,9	76,13	76,75
	4			7,51	7,44	885	234	60,50	17,8	73,56	70,58
	5			8,00	7,54	975	292	66,00	21,2	70,05	67,88
	6			8,50	7,70	920	190	70,50	13,2	79,35	81,28
35	1		25,0	6,00	6,65	1335	6	82,00	0,90	99,55	98,90
	2			6,49	6,99	1335	19	85,50	2,09	98,58	97,56
	3			6,97	7,20	1185	30	85,00	1,10	97,47	98,71
	4			7,52	7,11	1350	7	101,0	2,29	99,48	97,73
	5			8,02	7,21	1450	41	100,5	3,34	97,17	96,68
	6			8,48	7,33	1450	35	110,0	2,73	97,59	97,52
36	1		40,0	5,99	6,04	1455	15	83,50	0,31	98,97	99,63
	2			6,51	6,45	765	5	56,00	0,61	99,35	98,91
	3			6,99	6,56	600	10	37,80	0,78	98,33	97,94
	4			7,51	7,17	1295	5	96,00	0,23	99,61	99,76
	5			8,00	7,10	575	16	43,75	1,48	97,22	96,62
	6			8,52	7,21	715	13	45,10	1,73	98,18	96,16
	6			5,99	6,04	1455	15	83,50	0,31	98,97	99,63

a.l.d.: abaixo do limite de detecção do equipamento

n.a.: não avaliado